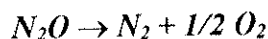


## 第3章 結果と考察

### 3.1 N<sub>2</sub>O 単独分解反応



これまでの研究の結果、USY ゼオライト担持ロジウム触媒とアルミナ担持ロジウム触媒が、N<sub>2</sub>O 単独分解反応では、250°C付近で完全分解活性を示し、酸素共存下でも300°C付近で完全分解活性を示す高活性触媒であることを見出した。主な分解活性の序列は以下のとおりである (Fig.3.1-1)。



これらの触媒の BET 表面積、Rh 分散度 (担体上に分散した全ロジウム原子のうち、表面に露出した原子の割合)、TOF 値を Table 3.1-1 に示す。TOF 値による活性序列は、上記の分解活性の序列とほぼ同じである。ZrO<sub>2</sub> については、500°Cで予備焼成したものの方が、600°Cで予備焼成したものに比べて表面積が増大し、その後調製した Rh/ZrO<sub>2</sub> 触媒の Rh 分散度と TOF 値が伴に増大する。Fig.3.1-1 に載せた Rh/ZrO<sub>2</sub> は、600°C予備焼成の ZrO<sub>2</sub> を用いて調製した触媒で、500°C予備焼成の ZrO<sub>2</sub> を用いて調製した Rh/ZrO<sub>2</sub>(500)触媒の活性は、Rh/NaY(IE)の次に高活性となる。Rh/FSM-16 については、高表面積の FSM-16 を用いているにもかかわらず、Rh の分散性がそれほど良くはなく、TOF 値もかなり低い。Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、Rh/ZrO<sub>2</sub> と同程度の Rh 分散度であるにもかかわらず、分解活性は低く、TOF 値も極端に低いという結果であった。

Rh/USY, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、現在までに報告されている Rh/ZSM-5<sup>7)</sup>, Rh/ZnO<sup>8,9)</sup>などの高活性触媒と同等あるいはそれ以上の性能を有すると認識している。

以上の結果から、N<sub>2</sub>O 分解活性は、担体の影響を大きく受けることがわかる。その要因としては、担体の相異により担体表面積、細孔構造が異なるなどの理由から、Rh の分散度が異なることが考えられる。しかしながら、活性序列は、必ずしも Rh 分散度の序列とは一致していない (例えば、Rh/USY では、H/Rh = 0.62 とそれほど Rh の分散性は良くないものの高活性を示す。) ことから、N<sub>2</sub>O 分解活性は Rh 分散度のみに依存するわけではなく、担体の選択も重要なカギであることがわかる。大井らも高活性な 0.5 wt%Rh/ZnO 触媒の分散度を 0.25 と報告している<sup>9)</sup>。

一方、同一担体で比較すると、分散度と活性の相関がある場合が多いと考えられる。Table

3.1-1 に示した Rh/ZrO<sub>2</sub> 触媒（表面積の異なる ZrO<sub>2</sub> に Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を含浸することで、Rh 分散度が大きく異なる触媒を調製した。）について詳しく調べたところ、活性は Rh 分散度に比例することが確認された（鎗水氏の平成 9 年度修士論文参照）。

さらに、ゼオライト担持ロジウム触媒（Rh/USY, Rh/NaY）については、

- (1) 触媒調製前の「担体予備焼成温度」
- (2) 触媒調製時の「ロジウム前駆体溶液、添加物、調製法」
- (3) 触媒調製後の「前処理条件（Rh のメタル状態とイオン状態の比較）」

などに着目し、触媒活性の向上を試みた。

Table 3.1-1 Rh 触媒における Rh 分散度・TOF 値の比較（950 ppm N<sub>2</sub>O）

Catalyst	BET Area (m <sup>2</sup> /g)	H/Rh	CO/Rh	TOF (x 10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>	TOF (x 10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup>
Rh/USY(700)	695.1	0.62	0.47	8.83	11.7
Rh/NaY(IE)	—	0.95	1.00	2.73	2.61
Rh/NaY(600)	765.1	0.27	0.19	0.23	0.33
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (600)	168.2	0.83	0.75	2.91	3.48
Rh/ZrO <sub>2</sub> (600)	11.2	0.13	0.10	1.15	1.48
Rh/ZrO <sub>2</sub> (500)	24.7	0.38	0.21	2.11	3.85
Rh/FSM-16(550)	1020	0.60	0.30	0.21	0.42
Rh/CeO <sub>2</sub> (600)	21.8	0.43	0.32	0.91	1.23
Rh/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (600)	9.1	0.37	0.11	0.04	0.13
Rh/ZSM-5 <sup>c)</sup>	—	—	—	2.66 <sup>d)</sup>	—
Rh/ZnO <sup>e)</sup>	10.0	—	—	—	2.91 <sup>f)</sup>
Rh/ZnO <sup>g)</sup>	10.0	—	0.25	—	18.5

a) At 250°C, based on the H/Rh value. b) At 250°C, based on the CO/Rh value. c) From ref. 7. The Rh loading was 0.6 wt%. d) Calculated by assuming H/Rh = 1. e) From ref. 8. The Rh loading was 1 wt% (after H<sub>2</sub> reduction at 500°C). f) Calculated by assuming CO/Rh = 0.25. g) From ref. 9. The Rh loading was 0.5 wt% (after the calcination in air at 500°C).

The precursor used was aqueous solution of Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> for all the catalysts, except for Rh/NaY(IE).

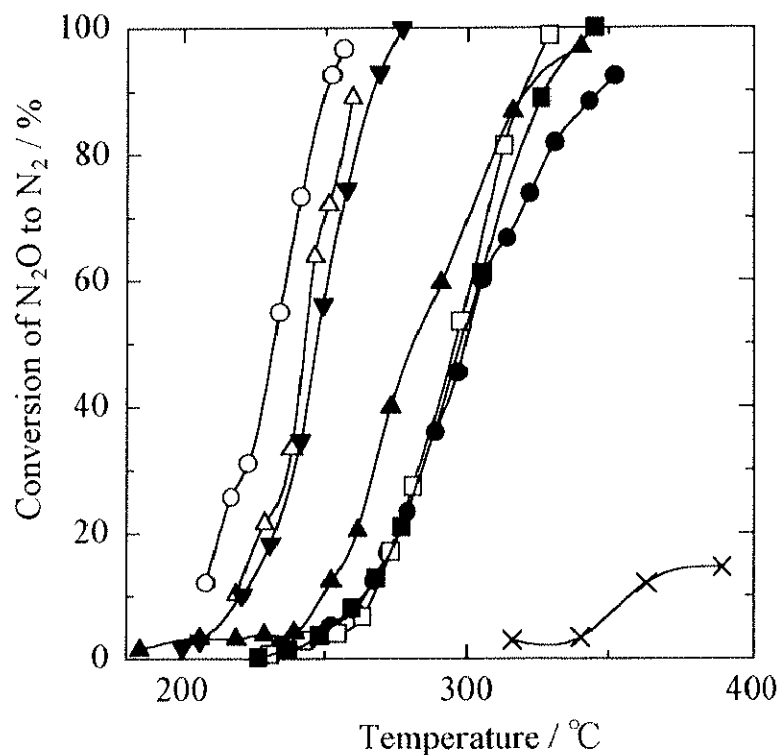


Fig.3.1-1 N<sub>2</sub>O 単独分解活性の温度依存性 (担持 Rh 触媒)

- : USY(700), ● : NaY(700), △ : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(600),
- ▲ : CeO<sub>2</sub>(600), □ : FSM-16(550), ■ : ZrO<sub>2</sub>(600),
- × : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(600)
- ▼ : NaY(IE)

600°C予備焼成した NaY を RhCl<sub>3</sub> でイオン交換

Rh 担持率 : 2 wt% ; 調製法 : 含浸法 (▼を除く) ; 前駆体 : Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ; 前処理 : H<sub>2</sub>(500°C) ; ( ) 内の数値 : 担体の予備焼成温度 ; [N<sub>2</sub>O] = 950 ppm

## (1) 担体予備焼成温度の効果 (触媒調製前)

RhCl<sub>3</sub> と Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> のどちらの前駆体についても、700°Cで予備焼成した NaY ゼオライトに含浸法で調製した触媒の方が、600°Cで予備焼成した NaY ゼオライトに含浸法で調製した触媒より高活性であることがわかる (Fig.3.1-2)。そして、この活性の相異は前駆体に RhCl<sub>3</sub> を用いた場合に、より顕著に現れていることもわかる。このとき、700°C予備焼成を施した NaY ゼオライトの方が、BET 比表面積、マイクロポア容積とも僅かに減少していたにもかかわらず、分散度は向上していた (H/Rh で比較すると、前駆体に Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を用いた場合には、600°C焼成の方が 0.27、700°C焼成の方が 0.52 であり、前駆体に RhCl<sub>3</sub> を用いた場合には、0.11 と 0.22 であった。)。予め限界直前の温度 (NaY ゼオライトの限界は 750°C 付近) で焼成しておくことで、構造の弱い部分は壊れてしまい、Rh 含浸後の焼成による表面 Rh の被覆が起こらず分散性が向上するものと考えられる。また、NMR 測定において、700°C焼成による僅かな脱アルミニウムが観測されていることから、骨格外のアルミニウムが N<sub>2</sub>O 分解反応に重要な役割を果たしている可能性も考えられる<sup>13)</sup>。実際に、骨格外アルミニウムの存在する USY ゼオライトを担体に用いた Rh/USY 触媒は、Rh/NaY 触媒より高活性である。

なお、700°Cという高温での予備焼成は、塩素 (後述するが、塩素は活性阻害因子である。) のゼオライト構造内への残存を抑制する働きもあるようである。

一方、USY ゼオライトについても同様の検討を行ったが、予備焼成温度による活性への影響はほとんど見られなかった (実験誤差とも考えられる程度の僅かな違いであった)。USY ゼオライトは、その合成段階ですでに高温下にさらされており、非常に耐熱性が高いことから、700°C程度の温度では結晶構造に影響はなく、活性への影響も見られなかったと考えられる。NMR 測定においても、有意な違いは見られなかった<sup>13)</sup>。

## (2) ロジウム前駆体溶液、添加物および調製法の効果 (触媒調製時)

### ロジウム前駆体溶液の効果

NaY(600)に異なる前駆体溶液 (RhCl<sub>3</sub>, Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) を含浸し調製した Rh/NaY(600)触媒の N<sub>2</sub>O 分解活性を Fig.3.1-3 に示す。RhCl<sub>3</sub> を含浸し調製した Rh/NaY(600)[Cl]触媒は、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を含浸し調製した Rh/NaY(600)[NO<sub>3</sub>]触媒に比べ極端に活性が低い。前者では、残存塩素による活性低下が起きたと考えられる。実際に、この Rh/NaY(600)[Cl]触媒を 80°Cの水で洗浄

し、その濾液に硝酸銀 ( $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ ) 水溶液を滴下すると白色の沈殿 ( $\text{AgCl}$ ) ができた。触媒中には、含浸操作後の焼成 ( $600^\circ\text{C}$ ) では除去しきれない塩素が残存していることがわかる。そして、白色沈殿が見られないようになるまで洗浄を行い、乾燥後に再度  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性を調べたところ、有意な活性向上が見られた。このことから、残存塩素が活性阻害因子であることは明らかである。しかしながら、 $\text{Rh}/\text{NaY}(600)[\text{NO}_3]$ 触媒の活性レベルまでの向上は見られなかった。おそらく、水洗い ( $80^\circ\text{C}$ ) でも除去しきれない塩素が依然として触媒中に残存しているのであろう。アルミナを担体に用いた場合にも、やはり塩素による活性の顕著な低下が確認されている<sup>12)</sup>ことから、 $\text{N}_2\text{O}$  分解活性は残存塩素に非常に敏感であることがわかる。いずれにしても、含浸法で触媒調製を行う場合には、塩素フリーの前駆体を用いるべきである。

### 添加物の効果

$\text{N}_2\text{O}$  分解活性は、金属と酸化物の相互作用に敏感である。Fig.3.1-4 に示すように、 $\text{NaY}$  ゼオライトに  $\text{RhCl}_3$  と  $\text{LaCl}_3$  を  $\text{La}/\text{Rh} = 0.5$  で共含浸して調製した  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}2 \text{ wt}\%\text{Rh}/\text{NaY}$  触媒は、 $\text{RhCl}_3$  を含浸して調製した  $2 \text{ wt}\%\text{Rh}/\text{NaY}$  触媒に比べ活性が大きく向上するが、 $\text{La}$  を先にイオン交換でゼオライト内に導入 (前駆体:  $\text{LaCl}_3$ ) して、その後  $\text{RhCl}_3$  を含浸して調製した  $1 \text{ wt}\%\text{Rh}/\text{LaNaY}$  ( $\text{La}/\text{Rh} = 13$ ) では活性が少し低下し、 $\text{RhCl}_3$  と  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  を共含浸して調製した  $\text{CeO}_2\text{-}2 \text{ wt}\%\text{Rh}/\text{NaY}$  ( $\text{Ce}/\text{Rh} = 1.0$ ) でも活性が大きく低下した。一方、イオン交換法により調製した  $\text{Rh}/\text{NaY}$  に SMSI 酸化物である  $\text{V}_2\text{O}_5$  を添加した  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}1 \text{ wt}\%\text{Rh}/\text{NaY}$  ( $\text{V}/\text{Rh} = 2.0$ ) では極端に活性が低下し、 $500^\circ\text{C}$  以上の高温でもほとんど活性を示さなかった。なお、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}2 \text{ wt}\%\text{Rh}/\text{NaY}$  触媒については、 $\text{La}/\text{Rh}$  比  $0.5$  より  $\text{La}$  が多くても少なくとも活性は低下することがわかっている。

この他に、 $\text{NaY}$  に  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  と  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  を  $\text{Zn}/\text{Rh} = 1.0$  で共含浸して調製した  $\text{ZnO-}2 \text{ wt}\%\text{Rh}/\text{NaY}$  触媒や  $\text{ZSM-}5$  に  $\text{RhCl}_3$  と  $\text{LaCl}_3$  を  $\text{La}/\text{Rh} = 1.0$  で共含浸して調製した  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1 \text{ wt}\%\text{Rh}/\text{ZSM-}5$  触媒、さらに  $\text{FSM-}16$  に  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  と  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  を  $\text{La}/\text{Rh} = 0.5, 1.0$  で共含浸して調製した  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}2 \text{ wt}\%\text{Rh}/\text{FSM-}16$  触媒などについても実験を行ったが、いずれの触媒においても添加物による活性の向上はなく、逆に活性が低下してしまう触媒が目立った。

### 調製法の効果

$\text{RhCl}_3$  前駆体を用いてイオン交換法及び含浸法で調製した触媒の  $\text{N}_2\text{O}$  分解反応を比較し

たところ、Rh/NaY(600)では、イオン交換触媒の活性が含浸触媒の活性より遥かに高かった (Fig.3.1-5 : N<sub>2</sub>O 転化率 50 %を示す温度で比較すると約 137°Cの差がある。)。このとき、分散度もイオン交換触媒の方が遥かに高かった (H/Rh で比較すると、イオン交換法では 0.95 であるのに対して、含浸法では 0.22 であった。) ので、Rh の高分散化が高活性につながったと考えられる。また、Cl の影響がない、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を含浸した触媒と比較したところ、やはりイオン交換触媒の方が高い活性を示した (N<sub>2</sub>O 転化率 50 %を示す温度で比較すると約 57°Cの差がある。)

一方、Rh/NaY(700)では、調製法による変化はほとんど見られない。また、分散度もイオン交換の方が若干低くなっている。イオン交換法と称してはいるが調製段階での前駆体溶液の pH が高くなりすぎたためか、ほとんどイオン交換できていない可能性が高い。ただ、イオン交換はできていないにしても、NaY(700)ゼオライトは前駆体溶液中に長時間あったことから、含浸と同じような状態にはなっていると考えられる。

### (3) 前処理条件 (触媒調製後)

一連のイオン交換操作 (前駆体 : RhCl<sub>3</sub>) 後に 400°C で 3 時間焼成した触媒と、それを更に 500°C で還元処理した触媒の N<sub>2</sub>O 分解活性を Fig.3.1-6 に示す。前者では Rh はイオン状態で、後者ではメタル状態で存在していると考えられる。結果は、メタル状態の Rh の方が活性ははるかに高く、イオン状態は単独分解活性には不利であると思われる。また、Rh 触媒では、イオン交換触媒に限らず、含浸触媒においても、焼成後に一度水素還元処理を経験した方が活性が高くなる傾向がある。

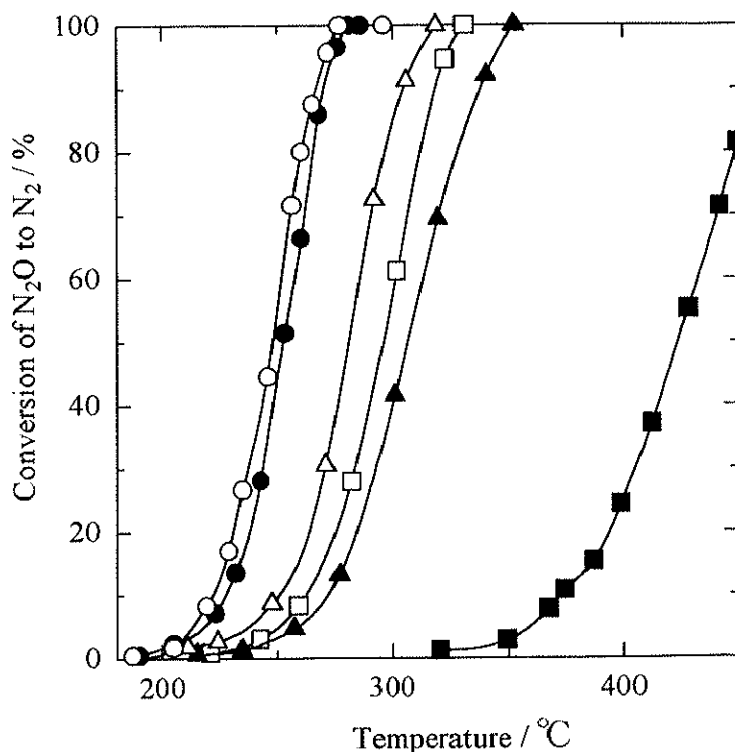


Fig.3.1-2  $N_2O$  単独分解活性の温度依存性 (ゼオライト担持 Rh 触媒)

—担体予備焼成温度の効果—

○ : USY(700)[ $NO_3$ ]    △ : NaY(700)[ $NO_3$ ]    □ : NaY(700)[Cl]

● : USY(600)[ $NO_3$ ]    ▲ : NaY(600)[ $NO_3$ ]    ■ : NaY(600)[Cl]

Rh 担持率 : 2 wt% ; 調製法 : 含浸法 ( $NO_3$ :  $Rh(NO_3)_3$ , Cl:  $RhCl_3$ )  
 前処理 :  $H_2(500^\circ C)$  ; ( ) 内の数値 : 担体の予備焼成温度 ;  
 $[N_2O] = 5000$  ppm

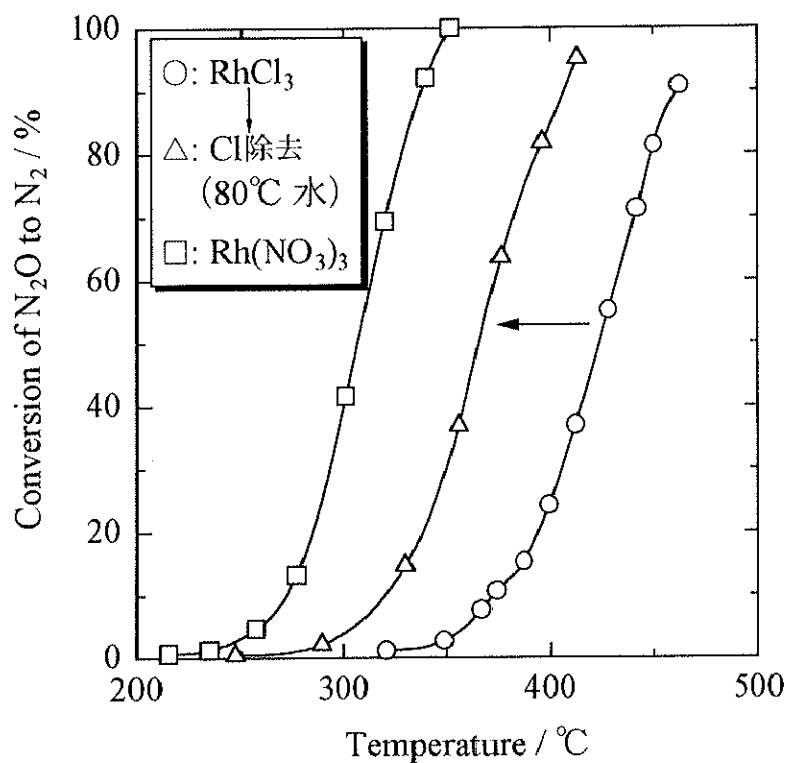


Fig.3.1-3 N<sub>2</sub>O 单独分解活性の温度依存性 (Rh/NaY(600)触媒)

—前駆体効果—

Rh 担持率 : 2 wt% ; 調製法 : 含浸法 ; 前処理 : H<sub>2</sub>(500°C) ;  
[N<sub>2</sub>O] = 5000 ppm



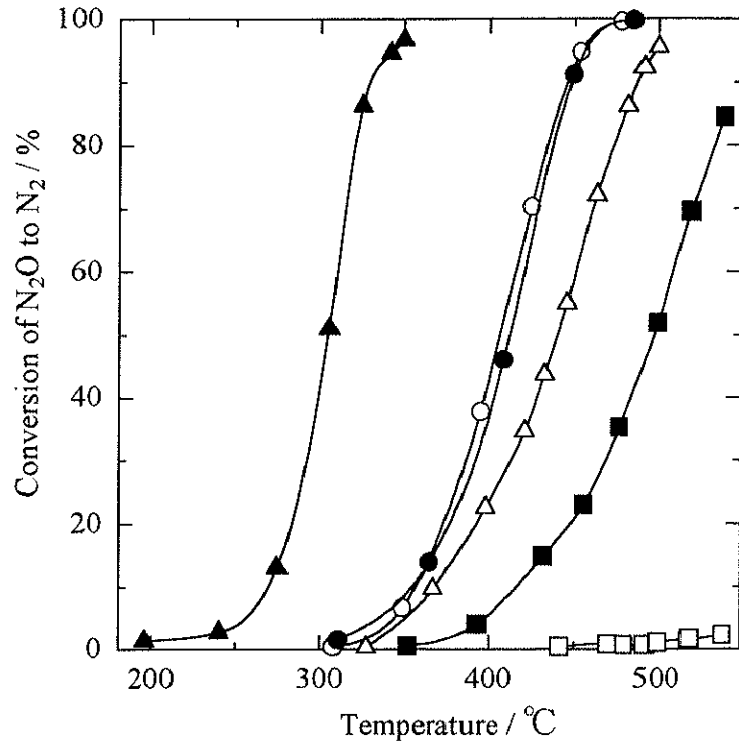


Fig.3.1-4 N<sub>2</sub>O 单独分解活性の温度依存性 (Rh/NaY 触媒)  
—酸化物添加効果—

- : 1 wt%Rh/NaY    ● : 2 wt%Rh/NaY
- △ : 1 wt%Rh/LaNaY (La/Rh = 13)
- ▲ : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 wt%Rh/NaY (La/Rh = 0.5)
- : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-1 wt%Rh/NaY (V/Rh = 2.0)
- : CeO<sub>2</sub>-2 wt%Rh/NaY (Ce/Rh = 1.0)

Rh 前駆体 : RhCl<sub>3</sub> ; 担体予備焼成温度 : 600°C ;  
前処理 : H<sub>2</sub>(500°C) ; [N<sub>2</sub>O] = 50000 ppm

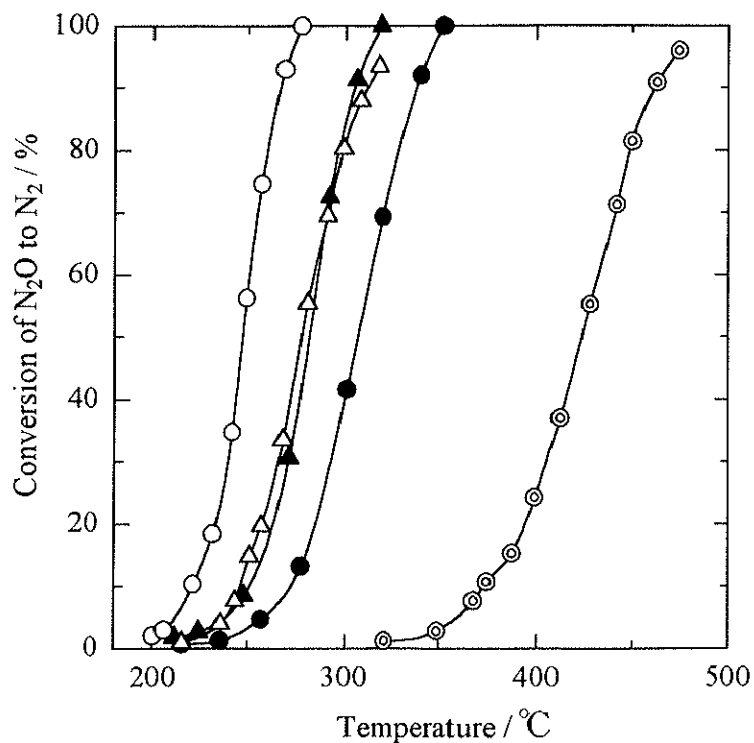


Fig.3.1-5  $N_2O$  単独分解活性の温度依存性 (Rh/NaY 触媒)

—調製法の効果—

(a) 2 wt%Rh/NaY(600)

○ : イオン交換法 (Cl) ● : 含浸法 ( $NO_3$ ) ◎ : 含浸法 (Cl)

(b) 2 wt%Rh/NaY(700)

△ : イオン交換法 (Cl) ▲ : 含浸法 ( $NO_3$ )

前処理 :  $H_2(500^\circ C)$  ;  $[N_2O] = 5000$  ppm (○(950 ppm)を除く)

( $NO_3$ :  $Rh(NO_3)_3$ , Cl:  $RhCl_3$ )

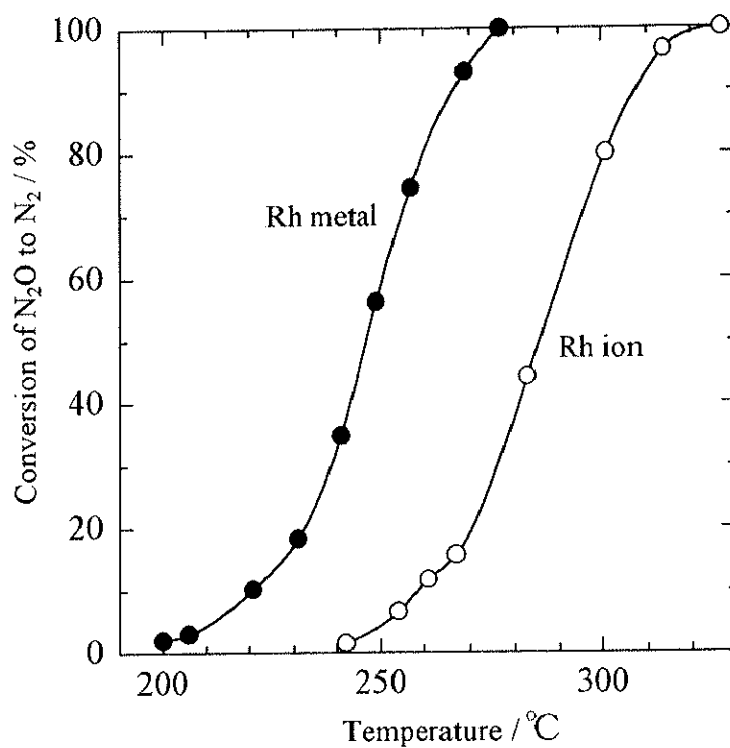


Fig.3.1-6 N<sub>2</sub>O 単独分解活性の温度依存性 (2 wt%Rh/NaY(IE))  
—メタル&イオン—

前処理条件

- : イオン交換後の焼成 (400°C) のみ
- : イオン交換後の焼成 (400°C) に続き、500°C水素処理

## 3.2 共存ガス効果

すでに述べたように、 $\text{N}_2\text{O}$  分解のための実用触媒を効率的に開発するためには、共存ガス成分の影響を個別に明らかにしておく必要がある。活性阻害ガスによる影響を調べるだけでなく、文献報告にある酸素過剰下での炭化水素などの還元剤による活性向上の要因(本質)に迫り、新たな触媒群を開発(提案)することが目的である。

そこで、本研究では、種々のガス成分をそれぞれ迅速に ON・OFF 可能な流通系触媒反応装置を用い、各ガス成分の供給(個別、混合系)による活性変化の挙動(時間変化)を追跡する実験、過渡応答実験を行っている。そして、活性変化の挙動および触媒再生処理による活性の回復の有無などから、活性点の性質、活性劣化の原因を検討している。

過渡応答実験に先立ち、まず、(3.2.1)項では、酸素過剰下での炭化水素と  $\text{N}_2\text{O}$  の反応性を見るために、 $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$  反応における  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性の温度依存性を調べた実験結果を示す。反応ガス組成は、 $\text{N}_2\text{O}$ (950 ppm),  $\text{O}_2$ (10%),  $\text{C}_3\text{H}_6$ (500 ppm) He balance である。還元剤として  $\text{C}_3\text{H}_6$  を適用したのは、 $\text{NO}_x$  の選択還元反応で頻繁に用いられていることおよびその反応性が高いという理由からである。使用した触媒は、Rh/USY(Imp)と Fe/ZSM-5(IE)およびその他のイオン交換法により調製した Fe 触媒である。

次に、(3.2.2)~(3.2.4)項で、各触媒 (Rh/USY, Rh/DAY, Rh/NaY, Fe/ZSM-5, ZnAlRh-HTlc<sup>10)</sup>,  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>34)</sup>, CaO) における  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性の共存ガスによる過渡応答実験の結果を示す。ただし、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO 触媒については、 $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ (950 ppm/10%/500 ppm)反応ガス条件下での  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性の温度依存性のデータのみである。過渡応答実験では、縦軸に  $\text{N}_2\text{O}$  転化率、横軸には Stage I のガス成分共存下で定常状態に達してからの経過時間を示してある。図上部の左側には、ガス成分が示してあり、○印は各ガスが導入されていることを示している。また、温度を調節して実験を行った場合には、その値を図上部のガス成分とともに記載してある。

そして、in situ 拡散反射赤外分光法 (DRIFTS: diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy)、昇温脱離法 (TPD: temperature-programmed desorption)、X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) による触媒キャラクタリゼーションの結果を基にして、(3.2.5)項では Rh/USY(Imp)と Fe/ZSM-5(IE)に見られる耐  $\text{SO}_2$  性の違いについて表面吸着種や  $\text{SO}_2$  の脱離特性の観点から述べ、(3.2.6)項では、Fe/ZSM-5(IE)で確認された酸素過剰下での  $\text{C}_3\text{H}_6$  供給による  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性の向上の要因について、表面吸着種および Fe の酸化状態等の観点から考察を行う。

共存ガス効果に関する実験において使用した触媒の情報を Table 3.2-1 に示す。詳細については、第 2 章の 2.1 触媒調製を参照のこと。

Table 3.2-1

触媒	担体予備焼成 温度 (°C)	金属担持率 (wt %)	Si/Al <sub>2</sub>	前駆体	調製法
Rh/USY(Imp)	700	1.0	14.6	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	含浸法
Rh/DAY(Imp)	700	1.0	>200	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	含浸法
Rh/NaY(IE)	600	2.0	4.8	RhCl <sub>3</sub>	イオン交換法
Fe/ZSM-5(IE)	なし	2.9	23.8	FeSO <sub>4</sub>	イオン交換法
Fe/ZSM-5(Imp)	なし	2.9	23.8	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	含浸法
Fe/NaY(IE)	なし	2.9	4.8	FeSO <sub>4</sub>	イオン交換法
Fe/NaY(Imp)	なし	2.9	4.8	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	含浸法
Fe/USY(IE)	なし	—	5.9	FeSO <sub>4</sub>	イオン交換法
Fe/USY(Imp)	なし	2.9	14.3	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	含浸法
Fe/MOR(IE)	なし	0.9	15.7	FeSO <sub>4</sub>	イオン交換法
Fe/BEA(IE)	なし	0.8	27.3	FeSO <sub>4</sub>	イオン交換法
ZnAlRh-Htlc	—	1.4 <sup>1)</sup>	—	2)	3)
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	30.0	—	AIP <sup>4)</sup> , Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ゾルーゲル法
CaO	—	71.4	—	CaCO <sub>3</sub>	5)

1) Rh 含有率. 2) Zn, Al, Rh を含むハイドロタルサイト様化合物 (Zn/Al = 10). 3) 前 駆 体 を 500°C で 1 時間酸化処理. 4) aluminium(III) tri-isopropoxide. 5) He 流通中、900°C で 2 時間焼成.

### 3.2.1 N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応における N<sub>2</sub>O 分解活性の温度依存性

Fig.3.2-1 に、Rh/USY(Imp)での N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応における N<sub>2</sub>O 分解活性の温度依存性を示す。N<sub>2</sub>O の単独分解反応に比べ、酸素過剰下での C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 共存反応では活性が低下した。このとき、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> は N<sub>2</sub>O の分解が始まる温度より低温の領域で完全燃焼して CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O になってしまっていた。つまり、触媒表面上には、N<sub>2</sub>O 分解反応を促進し得る吸着種がほとんど存在せず、逆に生成した H<sub>2</sub>O により活性点が阻害されたために、活性が若干低下したと考えられる。また、期待された C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 燃焼熱による N<sub>2</sub>O 分解反応の促進効果もないと考えられる。他の担持 Rh 触媒についても同様の結果が得られていることから、Rh 触媒ではその圧倒的な酸化力のために、酸素過剰下では還元剤による N<sub>2</sub>O 分解活性の向上は期待できないと推察される。

これに対して、Fe/ZSM-5(IE)では、酸素過剰下であるにもかかわらず C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 共存により N<sub>2</sub>O 分解活性が大きく向上した (Fig.3.2-2)。このときの C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の反応温度領域を見てみると、Rh/USY(Imp)に比べわずかに N<sub>2</sub>O 分解反応領域との差が縮まってはいるが、依然 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> と N<sub>2</sub>O が反応しているとは考え難い。しかしながら、生成物を見てみると、完全燃焼していた Rh/USY(Imp)とは異なり、CO が選択率 50 %の割合で生成している (Fig.3.2-3)。つまり、Fe/ZSM-5(IE)では、完全酸化されずに触媒表面に吸着している部分酸化物種が存在し、それらが直接 N<sub>2</sub>O と反応することにより、あるいはそれら部分酸化物種と Fe との相互作用等により構築された活性サイトでの反応促進効果により N<sub>2</sub>O の分解活性が向上したものと推察される。

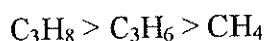
この酸素過剰下での C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 共存による活性の向上は、他のイオン交換法により調製した触媒 (Fe/NaY(IE), Fe/USY(IE), Fe/MOR(IE), Fe/BEA(IE)) でも同様に見られ (Fig.3.2-4)、その活性序列は以下ようになる。



比較のため、含浸法により調製した Fe 触媒についても、N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応を行った。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 共存による活性向上は見られたものの、その効果はイオン交換 Fe 触媒に比べかなり低いものであった。これらイオン交換 Fe 触媒と含浸 Fe 触媒における CO, CO<sub>2</sub> 選択率 (N<sub>2</sub>O 転化率 = 20 %のとき) を比較したところ、含浸 Fe 触媒では CO 選択率が非常に低いのに対して、活性向上効果の高かったイオン交換 Fe 触媒では、一様に CO 選択率も高いことがわかった (Table3.2-2)。以上のことから、やはり C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の完全酸化が抑制されたことが活性向上につながったと考えられる。

なお、生成した CO と N<sub>2</sub>O との反応による活性向上の可能性もあるため、Fe/ZSM-5(IE)での N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/CO 反応を行った。CO 共存による活性の向上は見られるものの、N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応における N<sub>2</sub>O 分解活性には全く届かなかった (Fig.3.2-5)。よって、N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応で生成した CO は、一部 N<sub>2</sub>O と反応している可能性はあるが、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 共存による活性向上の主要因は、触媒表面に吸着していると推察される部分酸化物種にあると考えられる。

さらに、Fe/ZSM-5(IE)については、酸素過剰下で、還元剤に同濃度の CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> を用いた N<sub>2</sub>O 分解反応も行った。いずれも、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> を用いた場合と同様に、酸素過剰下でも活性が大きく向上した (Fig.3.2-6)。N<sub>2</sub>O 分解の活性向上効果の大きさの序列は



である。

以上のように、Fe/ZSM-5(IE)では、酸素過剰下での N<sub>2</sub>O 分解反応において、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 以外の還元剤 CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO を用いた場合でも、N<sub>2</sub>O 分解活性の向上効果を得られることがわかった。

また、現時点で N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応において最も高活性である Fe/BEA(IE)については、還元剤に CH<sub>4</sub> を用いた場合に同様の向上効果が得られており、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO を用いた場合にも活性が向上するものと推察される。

Fe/ZSM-5(IE), Fe/BEA(IE)については、排ガス中に存在する (CH<sub>4</sub> を代表とする) さらに多種多様な還元剤を有効に利用できれば、実用化に向けて大きく前進することになる。

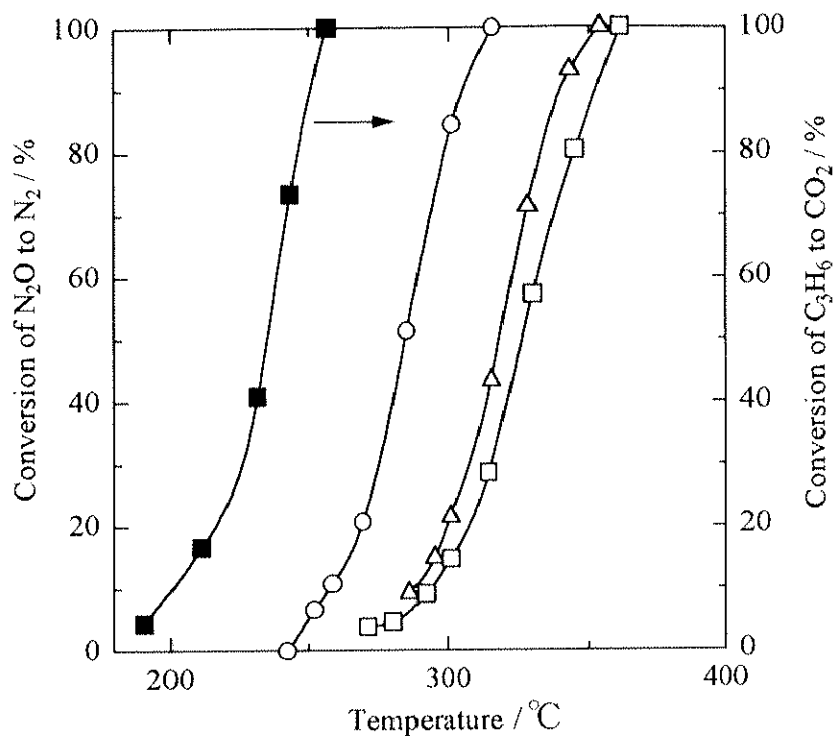
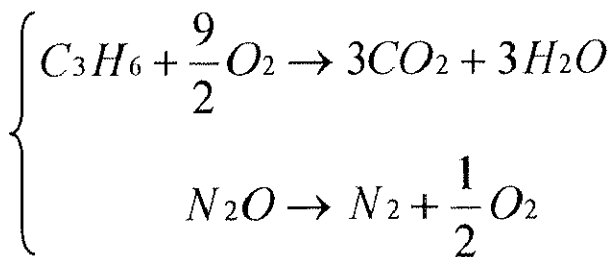


Fig.3.2-1  $N_2O$  転化率と  $C_3H_6$  転化率の温度依存性 (Rh/USY(Imp))

$N_2O$  転化率  $\left\{ \begin{array}{l} \circ : N_2O \text{ 単独反応} \\ \triangle : N_2O/O_2 \text{ 反応} \\ \square : N_2O/O_2/C_3H_6 \text{ 反応} \end{array} \right.$   
 $C_3H_6$  転化率  $\text{---} \blacksquare : N_2O/O_2/C_3H_6 \text{ 反応}$

ガス組成 :  $N_2O(950 \text{ ppm}), O_2(10 \%), C_3H_6(500 \text{ ppm})$  He balance



on Rh/USY(Imp)



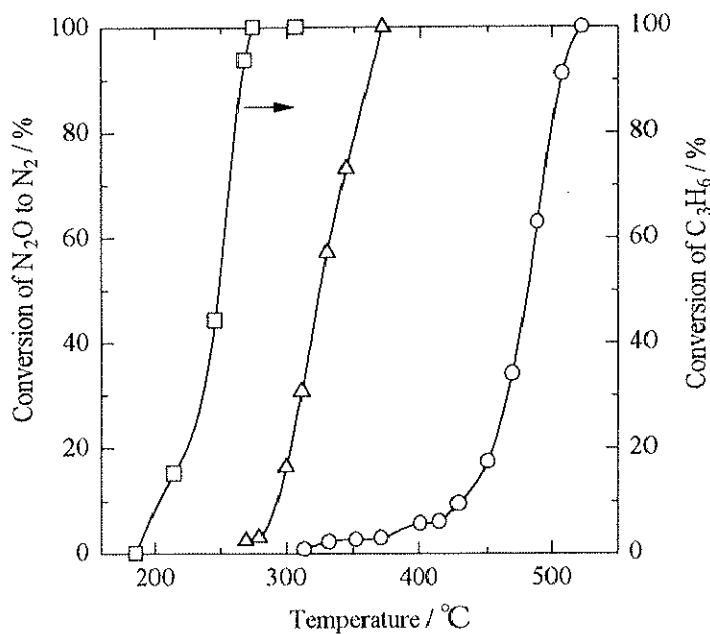


Fig.3.2-2  $\text{N}_2\text{O}$  転化率と  $\text{C}_3\text{H}_6$  転化率の温度依存性 (Fe/ZSM-5(IE))

$\text{N}_2\text{O}$  転化率  $\left\{ \begin{array}{l} \bigcirc : \text{N}_2\text{O} \text{ 単独反応} \\ \triangle : \text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6 \text{ 反応} \end{array} \right.$   
 $\text{C}_3\text{H}_6$  転化率  $\text{---} \square : \text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6 \text{ 反応}$

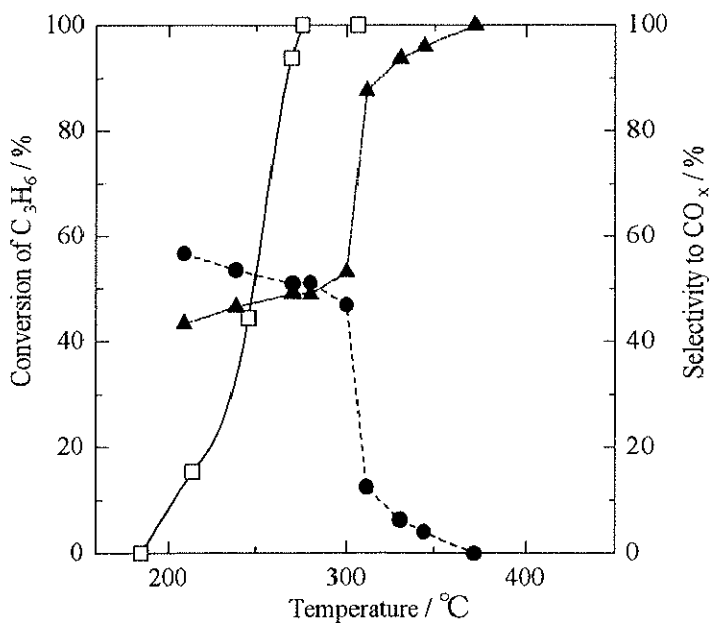


Fig.3.2-3  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$  反応における  $\text{C}_3\text{H}_6$  転化率と  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  選択率の温度依存性 (Fe/ZSM-5(IE))

$\square : \text{C}_3\text{H}_6$  転化率  $\left\{ \begin{array}{l} \bullet : \text{CO} \text{ 選択率} \\ \blacktriangle : \text{CO}_2 \text{ 選択率} \end{array} \right.$

(Fig.3.2-2, Fig.3.2-3)

ガス組成 :  $\text{N}_2\text{O}$ (950 ppm),  $\text{O}_2$ (10%),  $\text{C}_3\text{H}_6$ (500 ppm) He balance

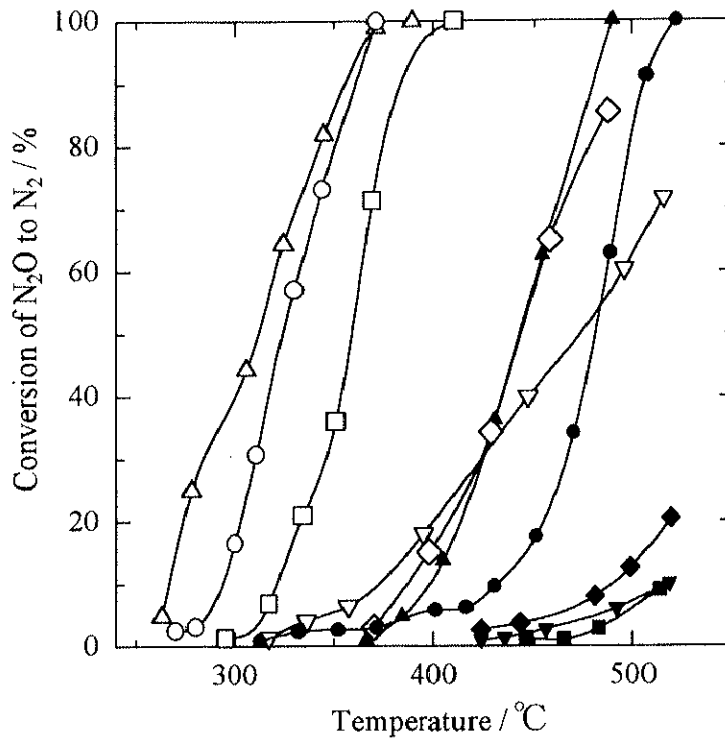


Fig.3.2-4 イオン交換 Fe 触媒での N<sub>2</sub>O 転化率の温度依存性  
—C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 共存効果—

○, ● : Fe/ZSM-5

△, ▲ : Fe/BEA

□, ■ : Fe/MOR

◇, ◆ : Fe/USY

▽, ▼ : Fe/NaY

(○, △, □, ◇, ▼) : N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応

(●, ▲, ■, ◆, ▼) : N<sub>2</sub>O 単独反応

ガス組成 : N<sub>2</sub>O(950 ppm), O<sub>2</sub>(10%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(500 ppm) He balance

Table 3.2-2  $N_2O/O_2/C_3H_6$  反応における  $CO, CO_2$  の選択率 (%) ( $N_2O$  転化率 = 20% のとき)

触媒	イオン交換法		含浸法	
	CO	$CO_2$	CO	$CO_2$
Fe/ZSM-5	39.4	60.6	7.8	92.2
Fe/USY	27.3	72.7	5.8	94.2
Fe/NaY	36.2	63.8	0	100
Fe/BEA	47.2	52.8	—	—

反応ガス組成 :  $N_2O(950 \text{ ppm}), O_2(10 \%), C_3H_6(500 \text{ ppm})$  He balance

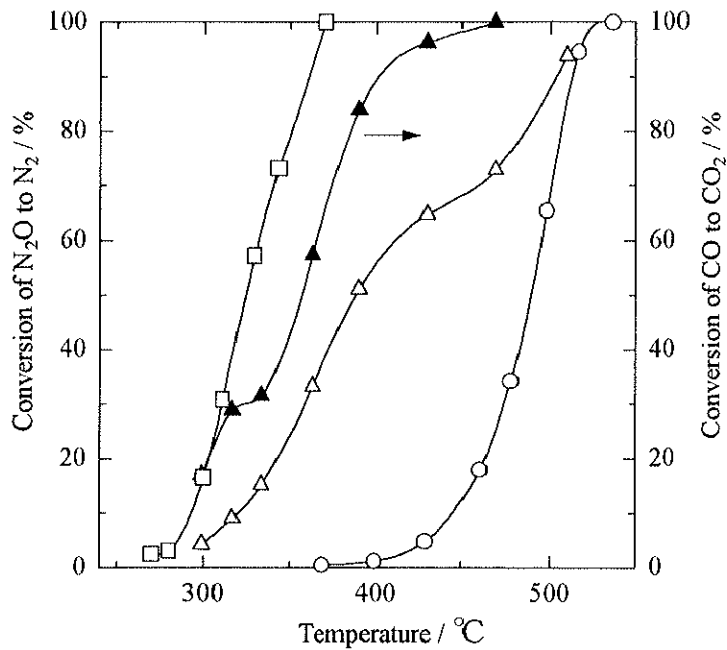


Fig.3.2-5  $N_2O$  転化率の温度依存性 (Fe/ZSM-5(IE))

— $N_2O/O_2/C_3H_6$  反応と  $N_2O/O_2/CO$  反応の比較—

$N_2O$  転化率 {
 

- :  $N_2O/O_2$  反応
- :  $N_2O/O_2/C_3H_6$  反応
- △ :  $N_2O/O_2/CO$  反応

$CO$  転化率 —▲ :  $N_2O/O_2/CO$  反応

ガス組成 :  $N_2O(950 \text{ ppm}), O_2(10 \%), C_3H_6(500 \text{ ppm}),$   
 $CO(950 \text{ ppm})$  He balance

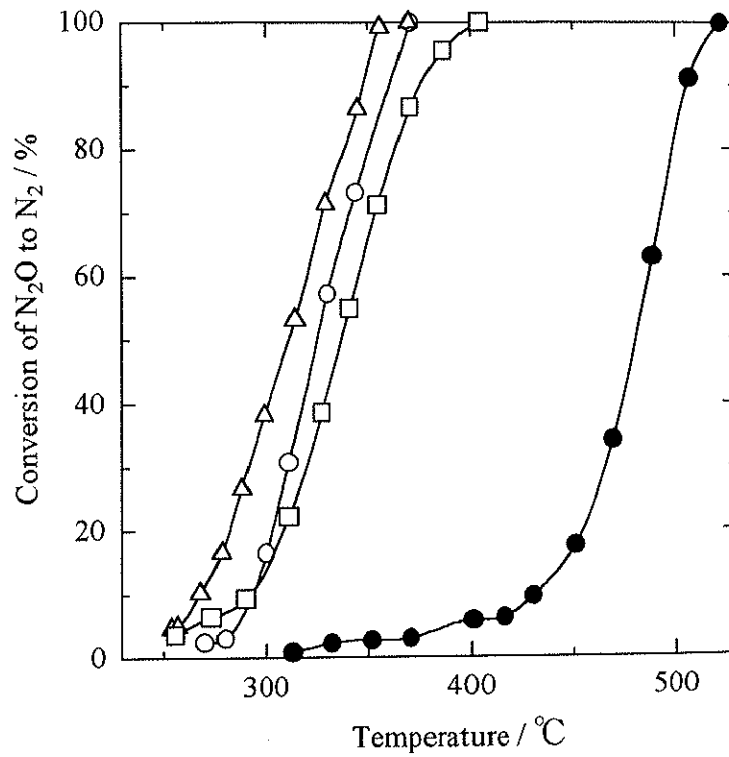


Fig.3.2-6 N<sub>2</sub>O 転化率の温度依存性 (Fe/ZSM-5(IE))

—還元剤依存性—

○ : N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応

△ : N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 反応

□ : N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 反応

● : N<sub>2</sub>O 単独反応

ガス組成 : N<sub>2</sub>O(950 ppm), O<sub>2</sub>(10 %), CH<sub>4</sub>(500 ppm),  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(500 ppm), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(500 ppm) He balance

### 3.2.2 Rh/USY(Imp)における過渡応答実験

Rh/USY(Imp)触媒では、これまでの研究から、酸素供給により  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性が低下することがわかっている（活性の酸素濃度依存性についての詳細な検討の結果、反応速度は酸素濃度に-0.5 次であった。）。酸素過剰雰囲気下で  $\text{C}_3\text{H}_6$  を供給すると活性が低下した（Fig.3.2-7: Stage I  $\rightarrow$  Stage II）。 $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6(950 \text{ ppm}/10 \text{ \%}/500 \text{ ppm})\text{He balance}$  の反応ガス条件下での  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性の温度依存性実験から、 $\text{N}_2\text{O}$  の分解が起こる前に  $\text{C}_3\text{H}_6$  が完全燃焼してしまうことがわかっている。燃焼熱による活性の向上はなく、燃焼反応により生成した  $\text{H}_2\text{O}$  により活性が低下したと考えられる。さらに、 $\text{NO}$  供給により活性が低下するが、供給を切ると活性が回復した（II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  IV）。また、 $\text{SO}_2$  供給により活性が極端に低下し完全に失活したため（IV  $\rightarrow$  V の  $400^\circ\text{C}$  領域）、温度を  $500^\circ\text{C}$  に上げ、 $\text{N}_2\text{O}$  転化率を 50 % まで引き上げた。 $500^\circ\text{C}$  での活性は安定しており、これ以上の活性低下はないようである（VI）。なお  $\text{CO}_2$  供給による活性への影響はほとんどないと考えられる（VI）。 $\text{SO}_2$  については別の実験から、 $500^\circ\text{C}$  で  $\text{SO}_2$  の供給を切った場合には活性が徐々に回復していく（Fig.3.2-8）が、 $300^\circ\text{C}$  で供給を切った場合には活性の回復は全く見られなかった（Fig.3.2-9）。Fig.3.2-9 の実験で完全失活の状態になった後に、再度  $\text{SO}_2$  を供給し、 $\text{N}_2\text{O}/\text{SO}_2(950 \text{ ppm}/100 \text{ ppm})\text{He balance}$  の反応ガス条件下で昇温していったところ、 $370^\circ\text{C}$  から  $\text{N}_2\text{O}$  が分解し始め、 $540^\circ\text{C}$  では  $\text{N}_2\text{O}$  転化率 95 % に到達した（Fig.3.2-10）。炭化水素類として、 $\text{CH}_4$  供給による影響も調べたが、その挙動は  $\text{C}_3\text{H}_6$  を供給した場合と同じであった（Fig.3.2-11）。また、水蒸気の供給実験には、USY よりさらに脱アルミニウム度が高く、疎水性の大きな DAY ゼオライト（ $\text{Si}/\text{Al}_2 > 200$ ）に  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  を含浸し調製した 1 wt%Rh/DAY(Imp)触媒を用いたが、水蒸気供給により活性は大きく低下した（Fig.3.2-12: I  $\rightarrow$  II）。これは、水分子による Rh 活性点の被覆が原因であると考えられる。水蒸気の供給を切ると活性は回復した（II  $\rightarrow$  III）。

	I	II	III	IV	V	VI
$N_2O$ 950 ppm	○	○	○	○	○	○
$C_3H_6$ 500 ppm		○	○	○	○	○
$O_2$ 10 %	○	○	○	○	○	○
$NO$ 250 ppm			○		○	○
$SO_2$ 50 ppm					○	○
$CO_2$ 3 %						○
Temp. (°C)	← 400 →			← 450 →		← 500 →

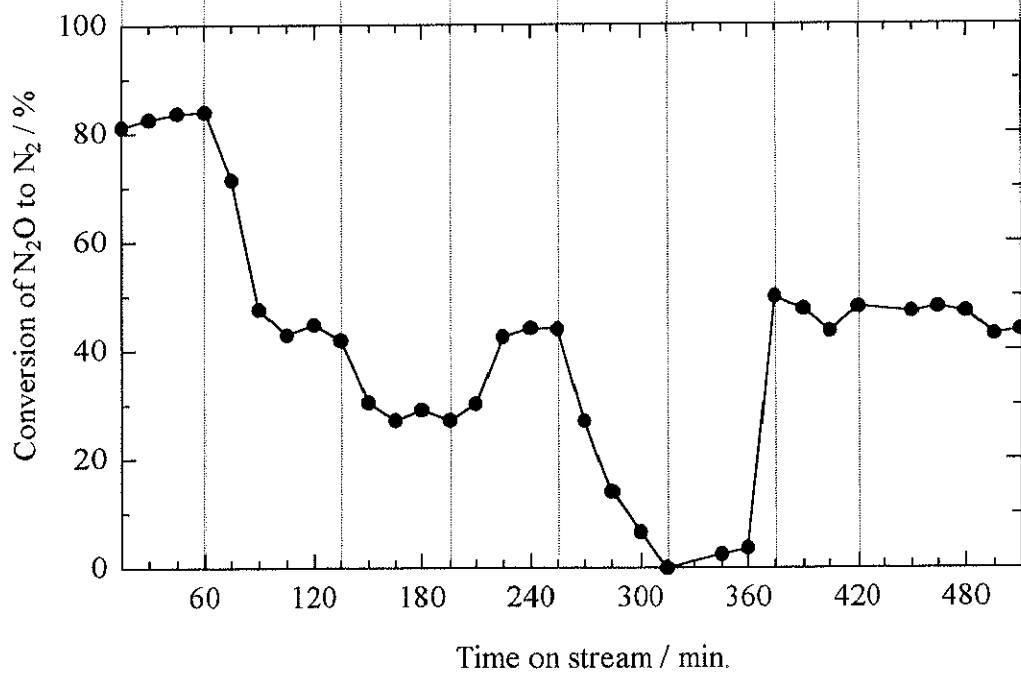


Fig. 3.2-7  $N_2O$  分解活性の共存ガスによる過渡応答 (Rh/USY(Imp))

反応温度：図中に表記

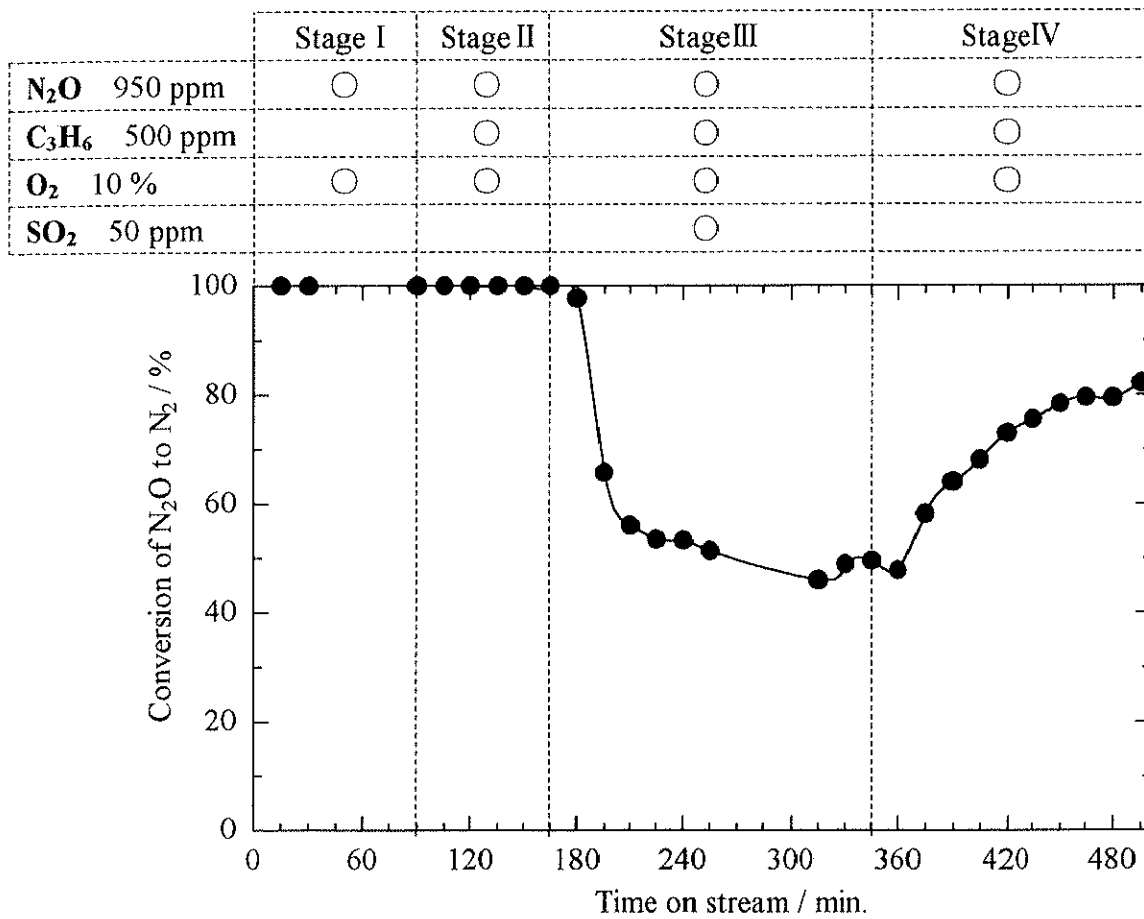


Fig.3.2-8  $N_2O$  分解活性の共存ガスによる過渡応答 (Rh/USY(Imp))

反応温度 : 500°C

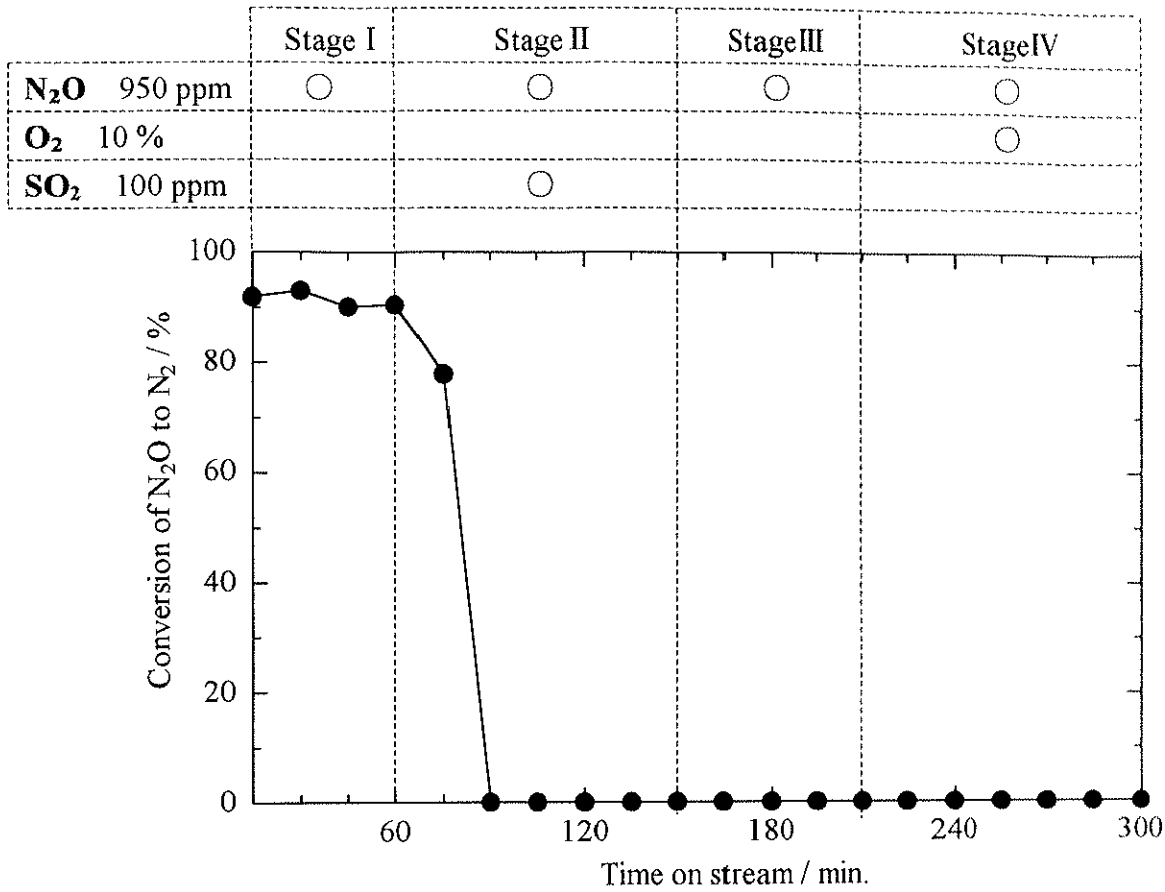


Fig.3.2-9 N<sub>2</sub>O 分解活性の共存ガスによる過渡応答 (Rh/USY(Imp))

反応温度：300°C

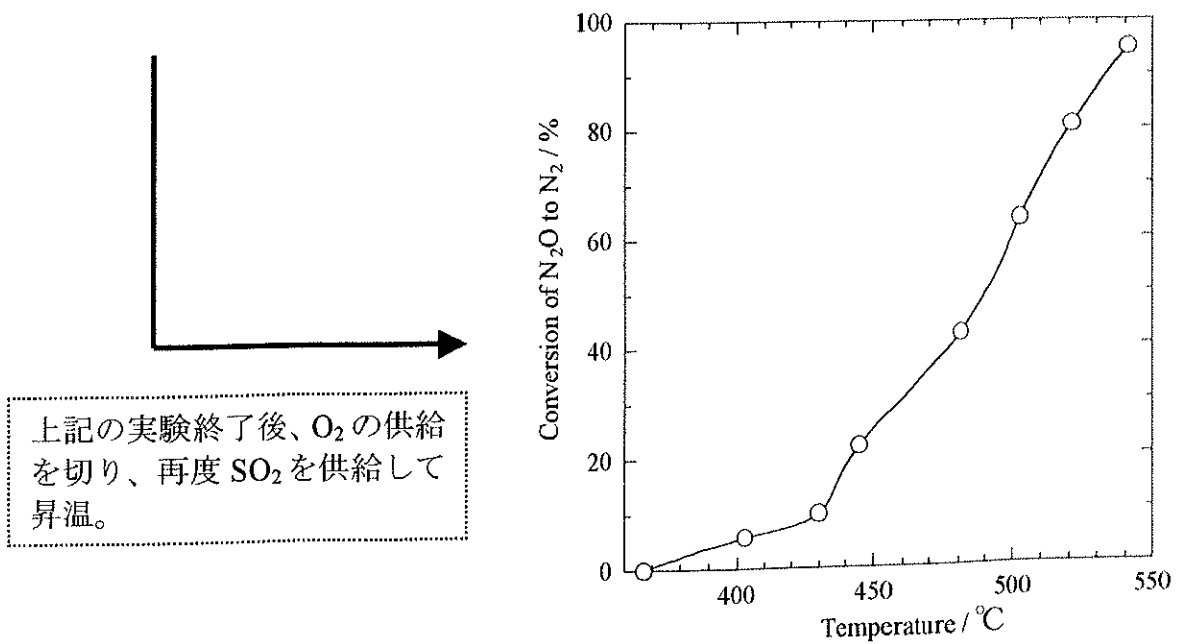


Fig.3.2-10 N<sub>2</sub>O 転化率の温度依存性 (Rh/USY(Imp))

ガス組成：N<sub>2</sub>O(950 ppm), SO<sub>2</sub>(100 ppm), He balance



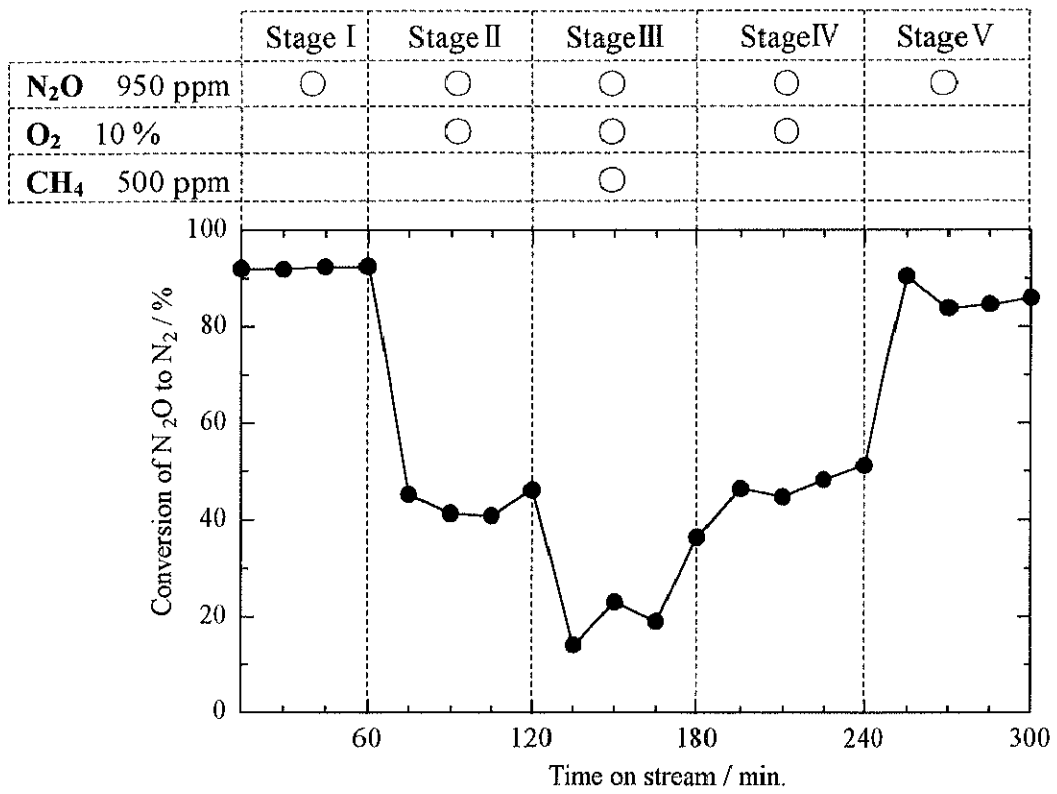


Fig.3.2-11 N<sub>2</sub>O 分解活性の共存ガスによる過渡応答 (Rh/USY(Imp))

反応温度 : 300°C

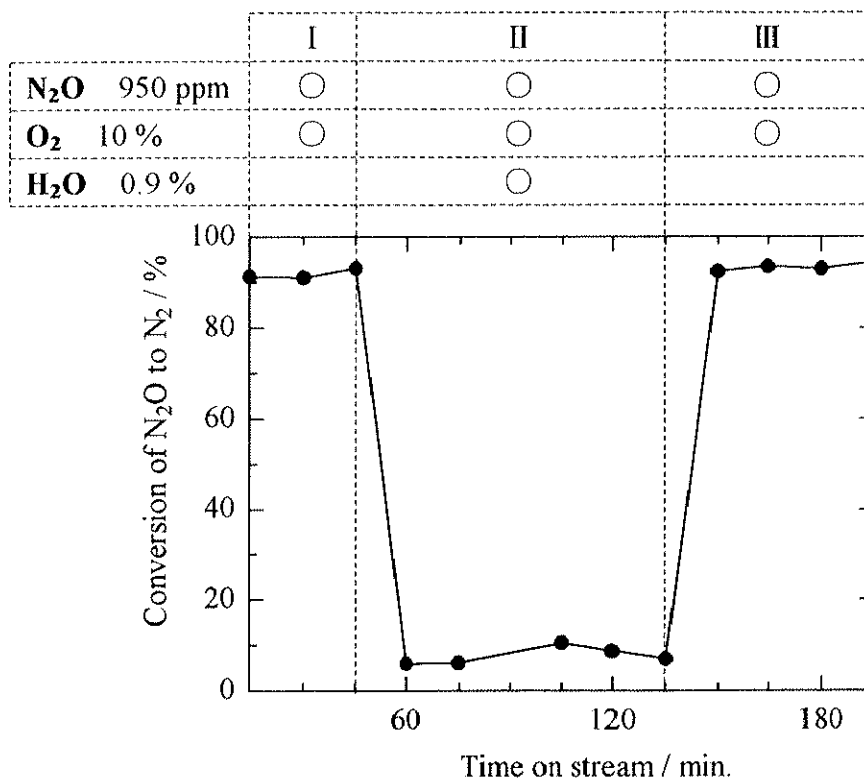


Fig.3.2-12 N<sub>2</sub>O 分解活性の共存ガスによる過渡応答 (Rh/DAY(Imp))

反応温度：350°C

### 3.2.3 Fe/ZSM-5 (IE)における過渡応答実験

Fe/ZSM-5 (IE)触媒の  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性あるいは選択還元活性の共存ガスによる過渡応答実験では、酸素によりわずかに活性が低下した (Fig.3.2-13: I → II)。Stage II までを見ると、還元剤がないと Rh 系触媒に比べてかなり活性が低いことがわかる。ところが、還元剤である  $\text{C}_3\text{H}_6$  を供給すると活性が著しく向上した (II → III)。 $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6(950 \text{ ppm}/10 \%/500 \text{ ppm})\text{He balance}$  の反応ガス条件下での  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性の温度依存性実験では、Rh/USY 触媒と同様に、 $\text{N}_2\text{O}$  の分解が起こる前に  $\text{C}_3\text{H}_6$  が完全に転化してしまっているため、 $\text{C}_3\text{H}_6$  によるダイレクトな還元反応が起こっているとは考え難い。このとき、Rh/USY(Imp)触媒での完全燃焼とは異なり CO の生成が確認されており、活性向上の要因と思われる部分酸化物の存在を暗示していると考えられる。この活性向上の詳細については、(3.2.6)項で述べる。さらに興味深いことに、 $\text{SO}_2$  の供給によっても活性は全く低下しなかった (III → IV)。NO の供給により活性が少し低下する (IV → V) が、供給を切ると活性は回復した (VII → VIII)。 $\text{CO}_2$  導入により活性が僅かに低下しているように見えるが、これはむしろ NO による低下が依然続いているとみる方が妥当であろう (V → VI)。また、 $\text{C}_3\text{H}_6$  供給により活性が向上した後に、水蒸気を供給したところ、活性の低下はほとんどなかった (Fig.3.2-14: II → III)。しかし、 $\text{C}_3\text{H}_6$  と水蒸気両方の供給を切ると、元の活性 (Stage I) より若干低下していく挙動が見られた。よって、Fe/ZSM-5(IE)触媒では、Fe 自体に耐水性があるのではなく、 $\text{C}_3\text{H}_6$  供給により構築された活性サイトなどに耐水性があるという可能性も考えなければならない。これについては、今後、 $\text{C}_3\text{H}_6$  を含まない反応ガス中に水蒸気を供給する実験を行ない決着をつける必要がある。

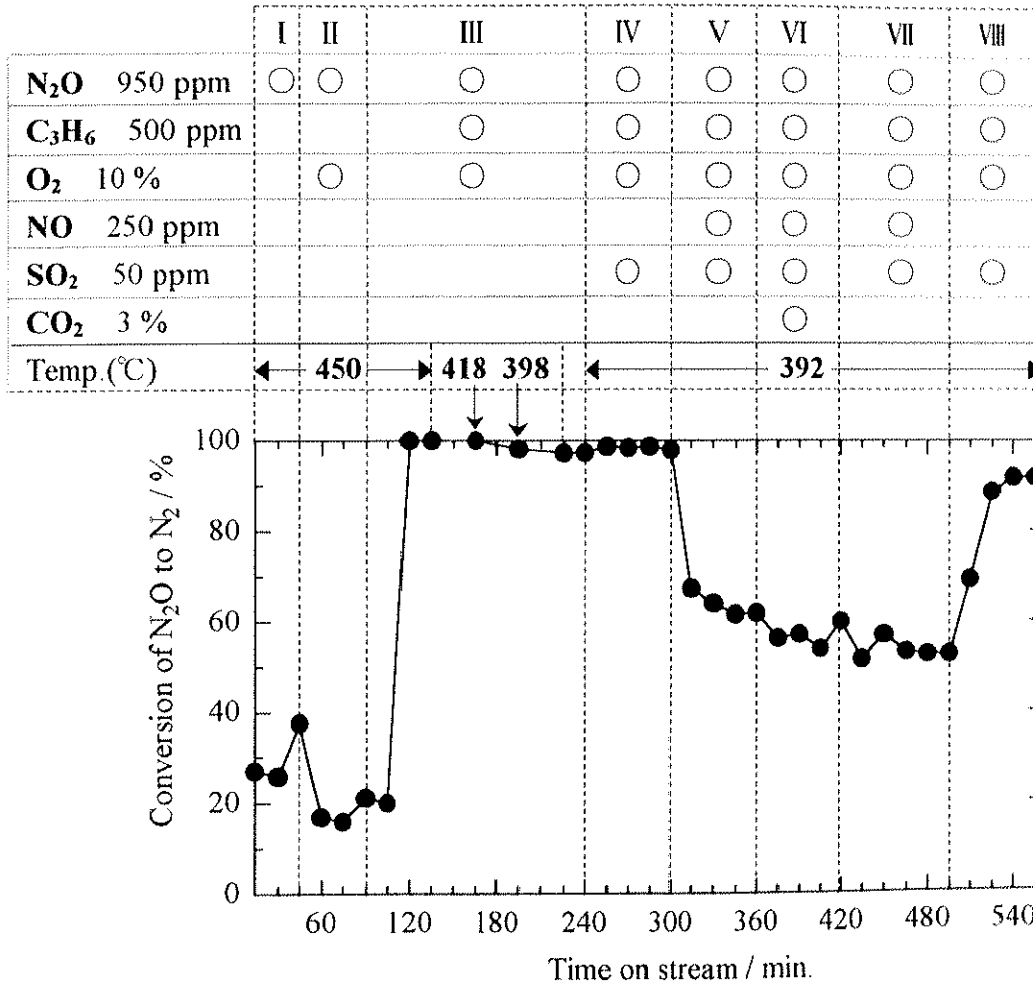


Fig.3.2-13 N<sub>2</sub>O 分解活性の共存ガスによる過渡応答 (Fe/ZSM-5(IE))

反応温度：図中に表記

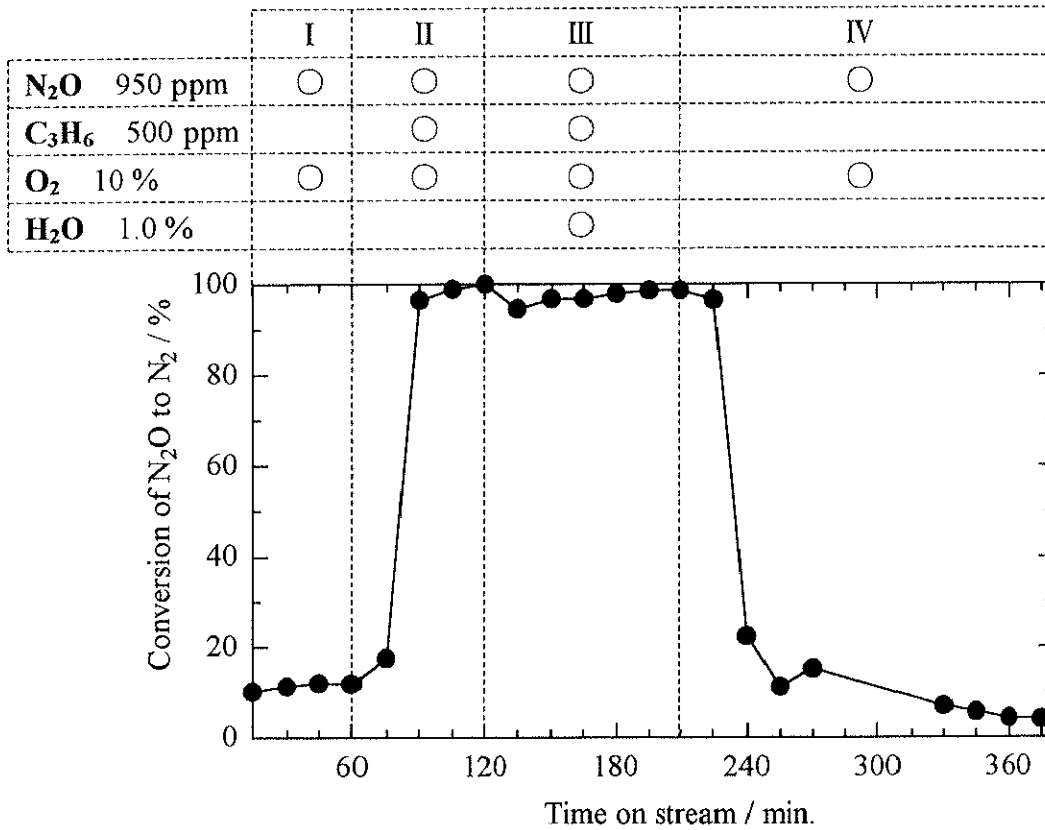


Fig.3.2-14  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性の共存ガスによる過渡応答 (Fe/ZSM-5(IE))

反応温度：450°C

### 3.2.4 その他の触媒における過渡応答実験

ZnAlRh-Httlc 触媒の  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性の共存ガスによる過渡応答実験では、まず酸素の供給により活性が低下した (Fig.3.2-15: Stage I  $\rightarrow$  Stage II)。そして、酸素過剰雰囲気下で  $\text{C}_3\text{H}_6$  を供給すると活性がかなり低下した (II  $\rightarrow$  III)。さらに、 $\text{SO}_2$  供給により活性が極端に低下し完全に失活した (III  $\rightarrow$  IV)。図に示すように、 $342^\circ\text{C}$  で  $\text{SO}_2$  の供給を切っても活性はまったく回復しなかった (IV  $\rightarrow$  V)。この一連の挙動は Rh/USY(Imp) と類似している。Fig.3.2-15 の実験で完全失活の状態になった後に、 $500^\circ\text{C}$  で酸素処理を施し、 $\text{N}_2\text{O}$  (950 ppm) 単独分解反応を行った (Fig.3.2-16(A)) が、元の活性 (Fig.3.2-16(B)) には戻らなかった。また、水蒸気の供給により活性は低下する (Fig.3.2-17: I  $\rightarrow$  II) が、供給を切ると活性は回復した (II  $\rightarrow$  III)。これも、Rh/USY(Imp) と同じ挙動である。

Rh/NaY(IE) 触媒における  $330^\circ\text{C}$  での  $\text{SO}_2$  供給実験でも極端に活性が低下し、 $\text{SO}_2$  の供給を切っても活性はほとんど回復しなかった (Fig.3.2-18)。その後、再度  $\text{SO}_2$  を供給し  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{SO}_2$  (950 ppm/10%/50 ppm) の反応ガス条件下で昇温し温度依存性を調べたが、 $500^\circ\text{C}$  でも転化率 30% という低い活性であった (Fig.3.2-19)。

$\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{CH}_4$  (1%/8%/1%) He balance の反応ガス下で、 $\text{CH}_4$  の燃焼を抑えつつ酸化物自身での吸着機構により直接  $\text{N}_2\text{O}$  を分解すると言われている CaO 触媒<sup>30-32)</sup> や、 $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  共存下でも  $\text{C}_3\text{H}_6$  による NO 選択還元活性が高いとされるゾルーゲル法により調製された 30 wt%  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒<sup>34-36)</sup> について、 $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$  (950 ppm/10%/500 ppm) 混合ガス系での反応を行ったが、いずれも  $\text{N}_2\text{O}$  単独分解反応の活性 (ここには示していない) と同程度の低活性であり還元剤の効果は見られない (Fig.3.2-20)。その他に、Mn 酸化物の中でも  $\text{N}_2\text{O}$  分解反応に最も有効とされる  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  触媒<sup>33)</sup> (活性序列:  $\text{MnO} < \text{MnO}_2 < \text{Mn}_3\text{O}_4 < \text{Mn}_2\text{O}_3$ ) や酸素過剰下での  $\text{C}_3\text{H}_6$  による NO 選択還元活性が高く、水および  $\text{SO}_2$  による影響を受けにくいとされる  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒<sup>37)</sup> 上での  $\text{N}_2\text{O}$  単独分解反応を行ったが、 $500^\circ\text{C}$  まで活性が全くなかったため、酸素過剰下では還元剤  $\text{C}_3\text{H}_6$  の効果があったとしても高活性は期待できないと推察される (実験は行っていない)。

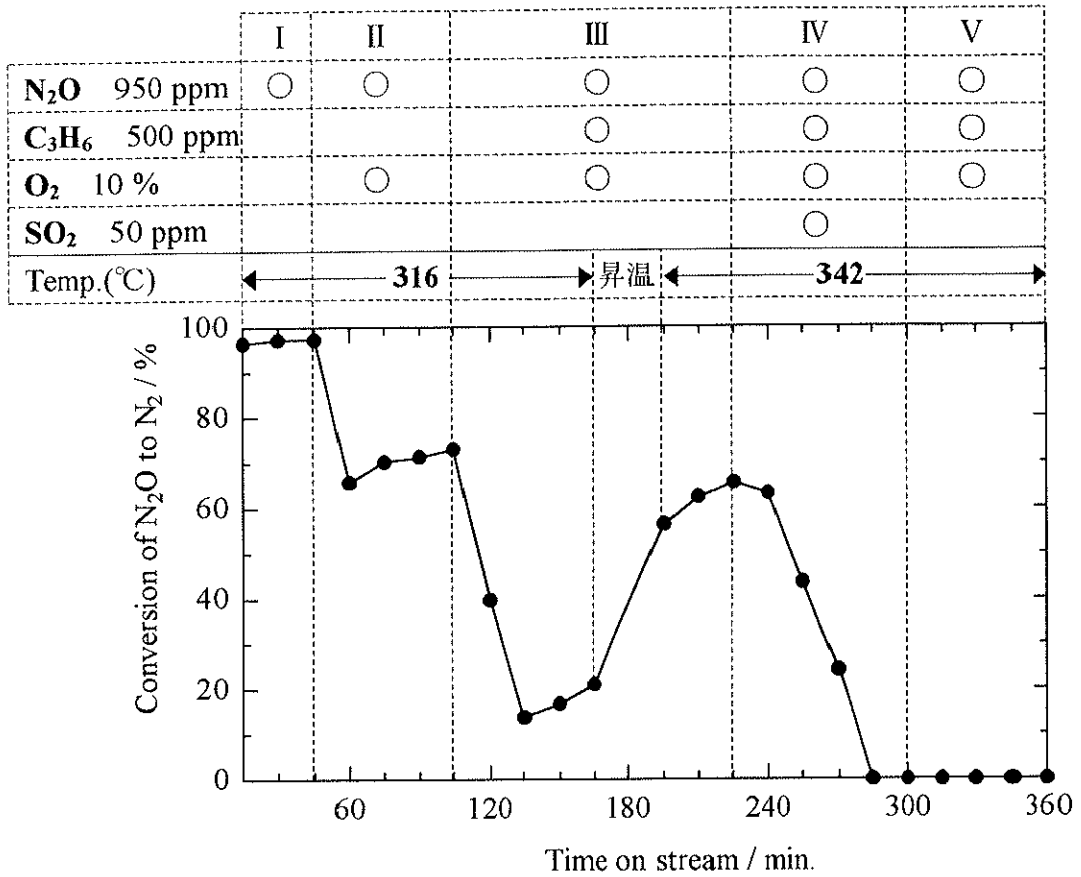


Fig.3.2-15 N<sub>2</sub>O 分解活性の共存ガスによる過渡応答 (ZnAlRh-HTlc (Zn/Al = 10))  
 反応温度：図中に表記

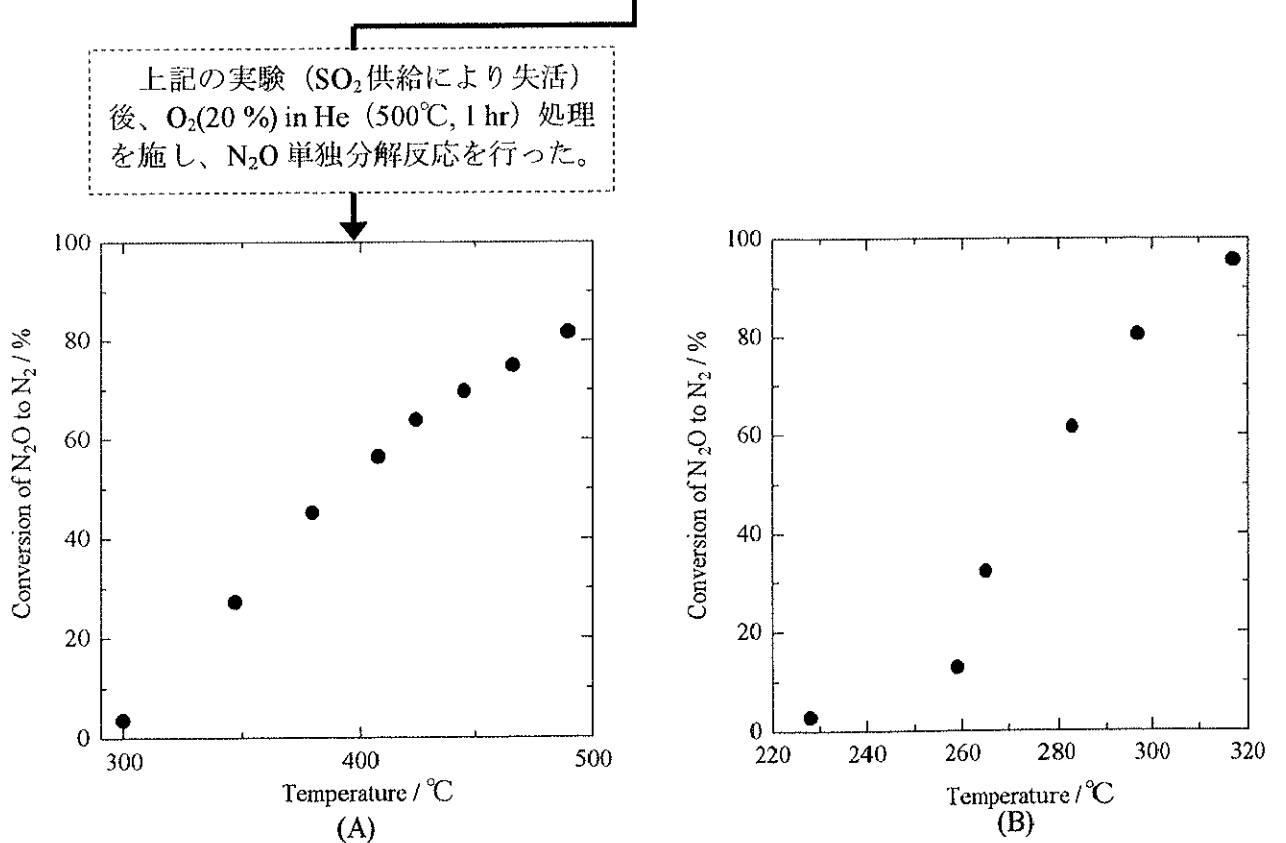


Fig.3.2-16 N<sub>2</sub>O 分解活性の温度依存性 (ZnAlRh-HTlc) ガス組成: N<sub>2</sub>O(950 ppm), He balance  
 (A) SO<sub>2</sub> による被毒後 (B) フレッシュな触媒

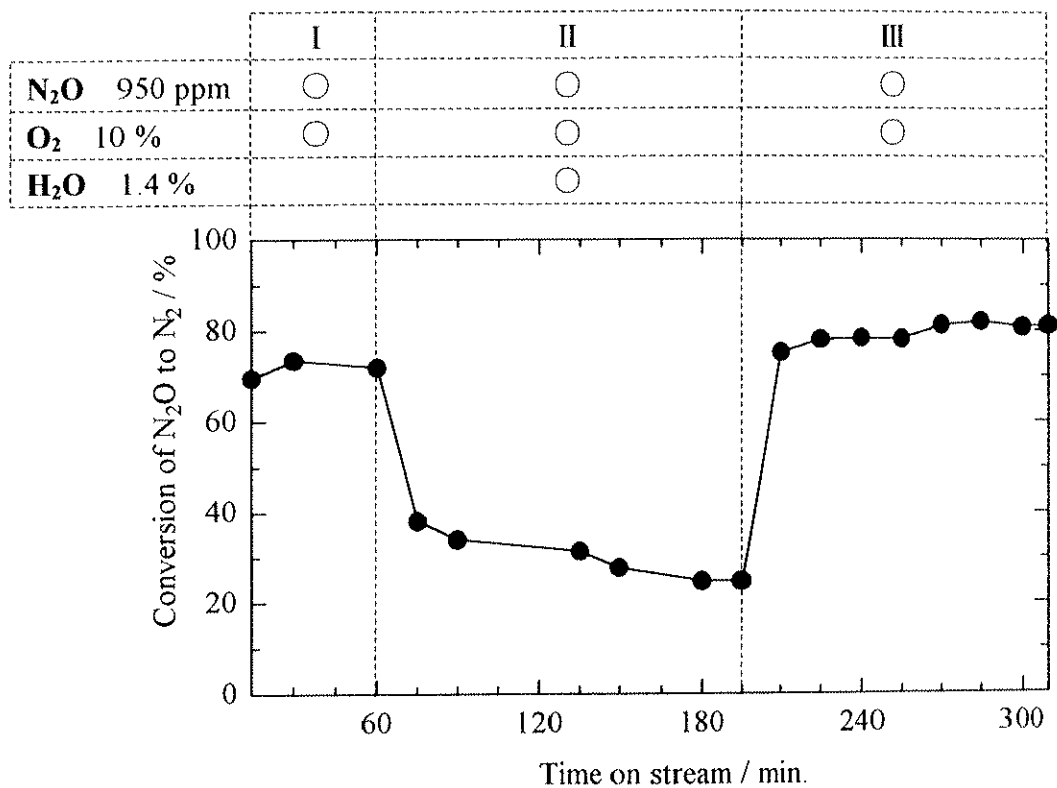


Fig.3.2-17 N<sub>2</sub>O 分解活性の共存ガスによる過渡応答 (ZnAlRh-HTlc (Zn/Al = 10))

反応温度 : 490°C



	I	II	III
N <sub>2</sub> O 950 ppm	○	○	○
O <sub>2</sub> 10 %	○	○	○
SO <sub>2</sub> 50 ppm		○	

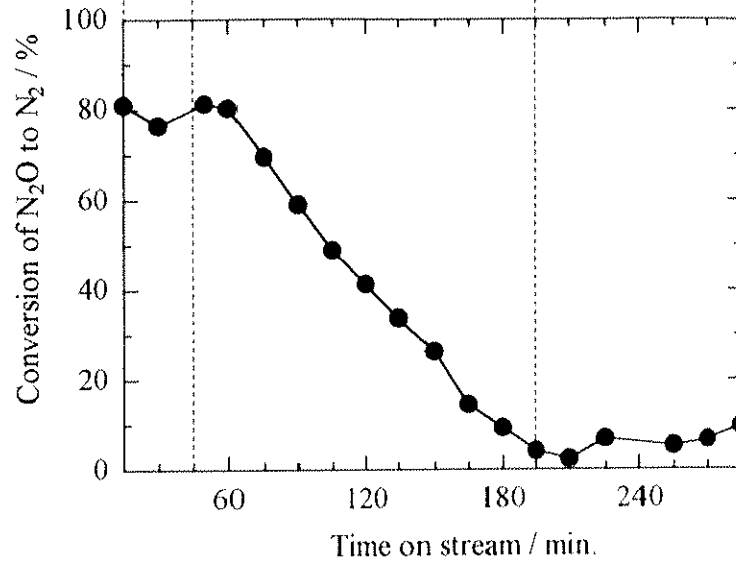


Fig.3.2-18 N<sub>2</sub>O 分解活性の共存ガスによる過渡応答 (Rh/NaY(IE))  
 反応温度 : 330°C

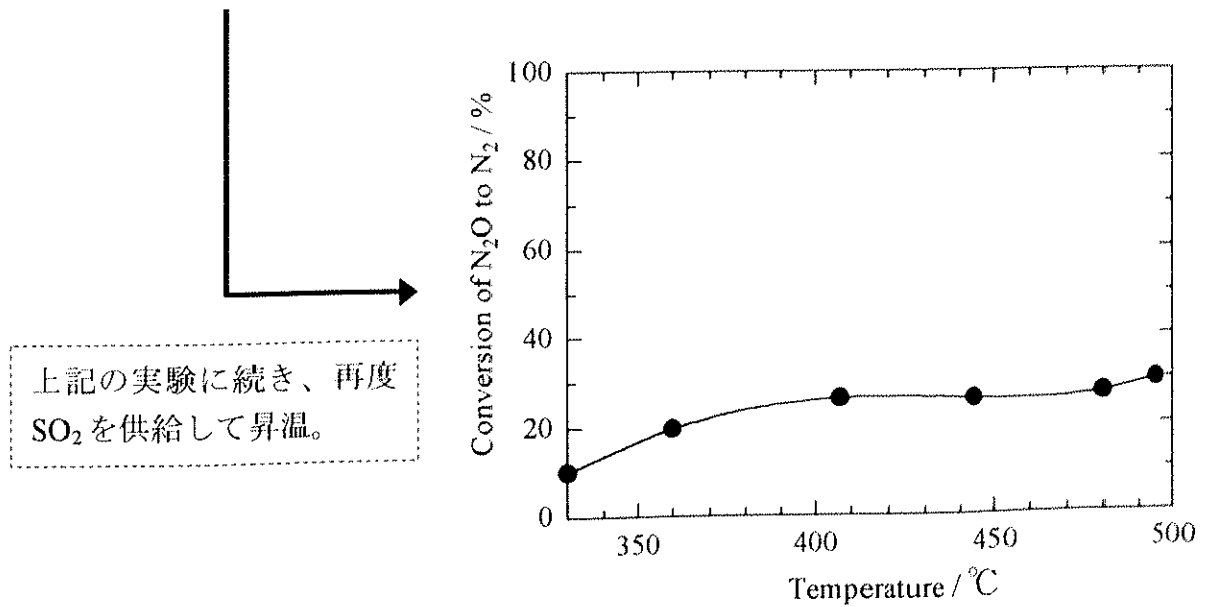


Fig.3.2-19 N<sub>2</sub>O 分解活性の温度依存性 (Rh/NaY(IE))  
 ガス組成: N<sub>2</sub>O(950 ppm), O<sub>2</sub>(10 %), SO<sub>2</sub>(50 ppm), He balance

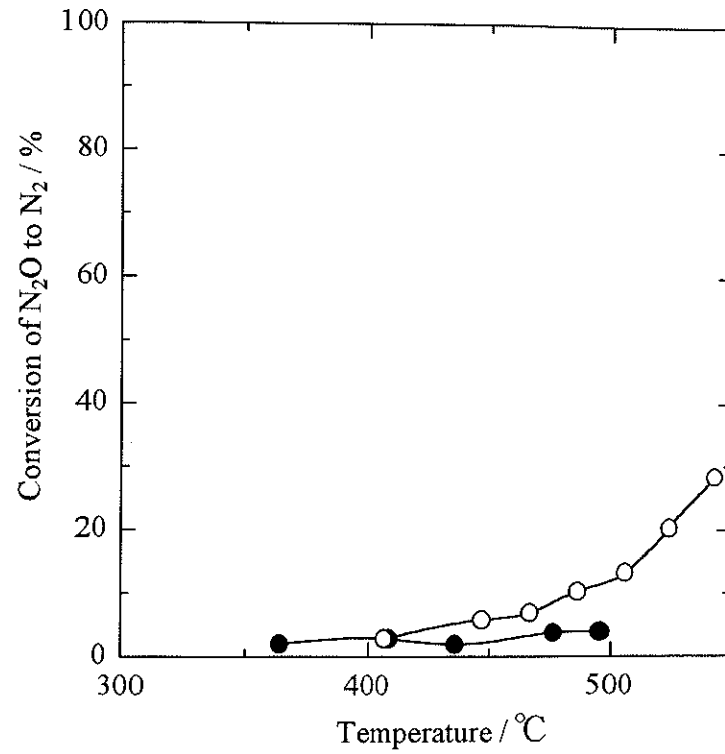


Fig.3.2-20 N<sub>2</sub>O 分解活性の温度依存性 (N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応)

—○— CaO 触媒

—●— 30 wt%Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒

ガス組成: N<sub>2</sub>O(950 ppm), O<sub>2</sub>(10%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(500 ppm) He balance

### 3.2.5 耐 SO<sub>2</sub> 性 (Rh/USY(Imp) vs. Fe/ZSM-5(IE))

まず、300°Cでの SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(300 ppm/10 %)処理が 30 分経過した時点の in situ DRIFTS 測定の結果、Rh/USY (Imp)触媒や Fe/ZSM-5(Imp)触媒では 1300 –1000 cm<sup>-1</sup>の波数領域に明確な SO<sub>2</sub> 起因吸収ピーク (Sodium Sulfate, chemisorbed SO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) が観測されるのに対して、Fe/ZSM-5 (IE)触媒では 1296 cm<sup>-1</sup>に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着に帰属されるわずかな吸収ピークが観測されただけであった (Fig.3.2-21)。さらに、室温で SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(300 ppm/10 %)処理を 30 分間行った後の TPD 測定の結果、Rh/USY(Imp)や USY では 500°Cでも脱離しきれない SO<sub>2</sub> 吸着種が存在するのに対して、Fe/ZSM-5(IE)や ZSM-5 では 300°Cまでにすべての SO<sub>2</sub> 吸着種が脱離していることが確認された (Fig.3.2-22)。これら in situ DRIFTS 測定と TPD 測定に見られる吸着特性の違いが両触媒の耐 SO<sub>2</sub> 性に反映されているものと考えられる。

### 3.2.6 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 供給による触媒活性の向上

Fe/ZSM-5 (IE)では、N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> 反応ガス中に C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> を供給した場合、N<sub>2</sub>O 転化率が 100% に到達するまでにタイムラグが見られ (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> を供給すると、直ちに活性が向上するのではなく、活性状態に誘導されるまでのわずかな時間のずれがあった。この時間のずれを誘導期と呼ぶ。Fig.3.2-13: II → III)、その挙動は C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 濃度を低くした時に、より顕著であった (つまり誘導期が伸びたということである。Fig.3.2-23)。一方、N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 反応ガス条件下で N<sub>2</sub>O 転化率が 100%に到達した後、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の供給を停止した場合にも、活性低下過程にタイムラグが見られた (Fig.3.2-24)。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の供給停止後、[O<sub>2</sub>] = 10 %の場合には、わずか 30 分で活性が低下したのに対して、[O<sub>2</sub>] = 3.7 %の場合には、165 分もの間、N<sub>2</sub>O 転化率 100 % を維持していたのである。これらの結果から、還元剤である C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> により活性サイトである Fe の酸化状態 (酸化数) が変化し、N<sub>2</sub>O 分解活性が向上したと推察された。

さらに、この時の CO<sub>2</sub> 生成量を計算したところ、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の供給を停止した後の N<sub>2</sub>O 転化率が 100%の時間領域 (165 分経過時まで) では、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の供給を停止する直前と同程度の CO<sub>2</sub> が生成しているのに対して、活性が低下し始めると CO<sub>2</sub> 生成量も途端に減少することがわかった (Fig.3.2-25)。つまり、CO<sub>2</sub> 生成の起源となる表面吸着種が十分に存在している間は、N<sub>2</sub>O 分解活性が維持されるということである。この吸着種としては、吸着 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> やこれを起源とする C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> などが考えられる。

以上の結果から、N<sub>2</sub>O 分解活性には、吸着 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> と Fe の酸化状態が深く関わっていると推察された。

そこで、この  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$  混合ガス雰囲気下での表面吸着種および Fe の酸化状態 (価数) についての情報を得るために、in situ DRIFTS 測定と  $\text{C}_3\text{H}_6$  供給前後の XPS 測定を行った。まず、DRIFTS 測定の結果、Fe/ZSM-5(IE)では吸着  $\text{C}_3\text{H}_6$ による典型的な吸収ピーク ( $2974\text{ cm}^{-1}$ : 非対称  $\text{CH}_3$ ;  $2936\text{ cm}^{-1}$ : 対称  $\text{CH}_2$ ;  $2880\text{ cm}^{-1}$ : 対称  $\text{CH}_3, \text{CH}_2$ ) や数種の部分酸化物 ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) による吸収ピークの他に、 $3133\text{ cm}^{-1}$  付近に不飽和  $\text{CH}$  (以下、 $\text{C}_x\text{H}_y$  と記述する。) の伸縮振動と考えられるピークが観測され (Fig.3.2-26)、いずれのピークも時間経過と共に成長していることがわかった (Fig.3.2-27)。 $\text{C}_3\text{H}_6$  供給により活性が向上しなかった Rh/USY(Imp)では、部分酸化物  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ による吸収ピークは非常に小さく、 $3133\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークと吸着  $\text{C}_3\text{H}_6$ による吸収ピークは観測されなかった (Fig.3.2-26)。また、 $\text{C}_3\text{H}_6$  供給によりわずかに活性が向上した Fe/ZSM-5(Imp)においても部分酸化物  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ による明確な吸収ピークは観測されるものの、やはり  $3133\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークと吸着  $\text{C}_3\text{H}_6$ による吸収ピークは観測されなかった (Fig.3.2-26)。これらのことから、吸着  $\text{C}_3\text{H}_6$ 、不飽和  $\text{C}_x\text{H}_y$  および部分酸化物  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  が、Fe/ZSM-5(IE)での  $\text{C}_3\text{H}_6$  供給による活性向上と関連のある吸着種である可能性が考えられる。特に、不飽和  $\text{C}_x\text{H}_y$  と活性向上との関連性について興味もたれる。

一方、Fe/ZSM-5(IE)における  $\text{C}_3\text{H}_6$  供給前後の Fe 2p<sub>3/2</sub> の XPS 測定の結果からは、鉄の酸化状態 (価数) に明確な違いは見られなかった。また、先に、 $\text{CO}_2$  生成の起源となり得る吸着種、言い換えると  $\text{N}_2\text{O}$  分解活性と関連ある吸着種として吸着  $\text{C}_3\text{H}_6$  やこれを起源とする  $\text{C}_x\text{H}_y, \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  を挙げたが、その中で  $\text{C}_3\text{H}_6$  は熱的に不安定で脱離しやすい吸着種であり、 $\text{C}_x\text{H}_y, \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  と称する吸着種は熱的に非常に安定であることが判明した。よって、先の実験 (Fig.3.2-24, 3.2-25) で、165 分もの長時間高活性を維持していたのは、 $\text{C}_3\text{H}_6$  を起源とする  $\text{C}_x\text{H}_y, \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  の存在に依るところが大きいと考えられる。ここまでを考え合わせると、 $\text{C}_3\text{H}_6$  供給による分解活性の向上は、鉄の酸化状態 (価数) の変化に依るというよりは、 $\text{C}_3\text{H}_6$  起源の表面吸着種 (不飽和  $\text{C}_x\text{H}_y(\text{a}), \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z(\text{a})$ ) 生成による活性サイトの構築あるいはその吸着種と  $\text{N}_2\text{O}$  との反応に依るものであると考えられる。

では、これらの表面吸着種と  $\text{N}_2\text{O}$  との反応性はどうかということになる。また、酸素との反応性についても興味がある。そこで、 $350^\circ\text{C}$  で、 $\text{N}_2\text{O}(1000\text{ ppm})/\text{O}_2(10\%)/\text{C}_3\text{H}_6(900\text{ ppm})$  反応ガスを 1 時間流し、Fe/ZSM-5(IE)上への  $\text{C}_x\text{H}_y, \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  の生成吸着を確認後、He パージにより  $\text{C}_3\text{H}_6$  を除去し、以下の 4 種類の混合ガス (いずれも、全ガス流量は  $50\text{ ml/min.}$ )

(a)  $\text{N}_2\text{O}(1000\text{ ppm})/\text{He balance}$

(b)  $\text{N}_2\text{O}(1\%)/\text{He balance}$

(c) O<sub>2</sub>(10 %)/He balance

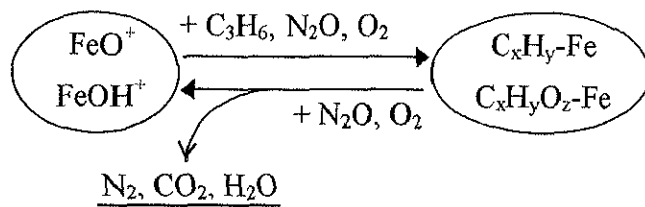
(d) N<sub>2</sub>O(1000 ppm)/O<sub>2</sub>(10 %)/He balance

を供給して、各々の混合ガス流通下での C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> ピークの経時変化を観測した。Fig.3.2-28 ~ Fig.3.2-31 にその結果を示す。さらに、Fig.3.2-32, Fig.3.2-33 には、各々 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (3133 cm<sup>-1</sup>), C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (1600-1550 cm<sup>-1</sup>) ピーク面積の経時変化が示してある。面積値には、各混合ガス供給前の C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> ピーク面積を 1 とする相対値を用いた。その結果、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> とともに高濃度 (10 %) の酸素より、低濃度 (1000 ppm) の N<sub>2</sub>O との反応性が高いことがわかった。C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> と N<sub>2</sub>O は非常に反応しやすいと考えられる。また、N<sub>2</sub>O(1000 ppm)/O<sub>2</sub>(10 %)混合ガスは、N<sub>2</sub>O(1000 ppm)と O<sub>2</sub>(10 %)各々のガスの反応性を足し合わせたような反応性になった。

これらのことから、N<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 反応において、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> との反応により N<sub>2</sub>O の分解が促進されている、つまりはこれら吸着種が反応中間体である可能性が高いと思われる。

以上の実験結果をまとめると、

「N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> 反応ガス中に C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> を供給すると、Fe サイトに不飽和 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> あるいは部分酸化物種 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> が生成吸着していく。この不飽和 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>、部分酸化物種 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> との反応により N<sub>2</sub>O の分解が促進され活性が向上していく (この過程が誘導期に当たる)。そして、ある生成量に到達すると、これら吸着種による N<sub>2</sub>O の完全な還元反応が起こり、N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が生成する。同時に、過剰 O<sub>2</sub> による不飽和 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> や部分酸化物種 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> の酸化反応も進行しており、CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が生成する。」



< Reaction Scheme >

という一連の反応が起こっていると推察される。特に、不飽和 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> の生成が重要で、誘導期ならびに活性向上と密接に関連していると思われる。

実際に、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の供給により活性が向上したイオン交換法により調製されたすべての触媒 (Fe/BEA(IE), Fe/MOR(IE), Fe/NaY(IE)) において、この不飽和 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> による吸収ピーク (3133cm<sup>-1</sup>) が観測されており (Fig.3.2-34)、そのピーク強度は、活性の序列に一致するこ

とから、不飽和  $C_xH_y$  が最も注目すべき重要な吸着種であると考ええる。

### 3.2.7 表面吸着種 (反応中間体)

前述のように、イオン交換法により調製したゼオライト担持 Fe 触媒 (Fe/BEA, Fe/ZSM-5, Fe/MOR) では、 $N_2O/O_2/C_3H_6$  反応中、 $3133\text{ cm}^{-1}$  に特徴的な吸収ピークが、 $1780 - 1550\text{ cm}^{-1}$  の波数領域に炭化水素およびその部分酸化物を構成する結合 ( $C=C$ ,  $C=O$ ) に帰属される吸収ピークが観測された。Table 3.2-2 は、これら観測された吸収ピークとその帰属をまとめたものである。また、Table 3.2-3 は、プロペンの誘導体として考えられる分子の振動の種類とその波数をまとめたものである。2つの Table を比較すると、 $N_2O/O_2/C_3H_6$

Table 3.2-2

観測ピーク ( $\text{cm}^{-1}$ )	帰属
3133	$\equiv CH$
2974	as $CH_3$
2936	as $CH_2$
2880	s $CH_2$ , s $CH_3$
2222	$N_2O(g)$
2155	$C \equiv C$
1762-1680	$C=O$
1649	$C=C$
1570	$C=O (-COO)$

反応中には、はっきりこれとは決定できないものの、いくつかの部分酸化物が混在しているのは間違いないと考えられる。 $3133\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークに関しては、現在、明確な帰属ができないが、不飽和度の大きいものと考え  $\equiv CH$  に帰属させた。さらに、この反応中には

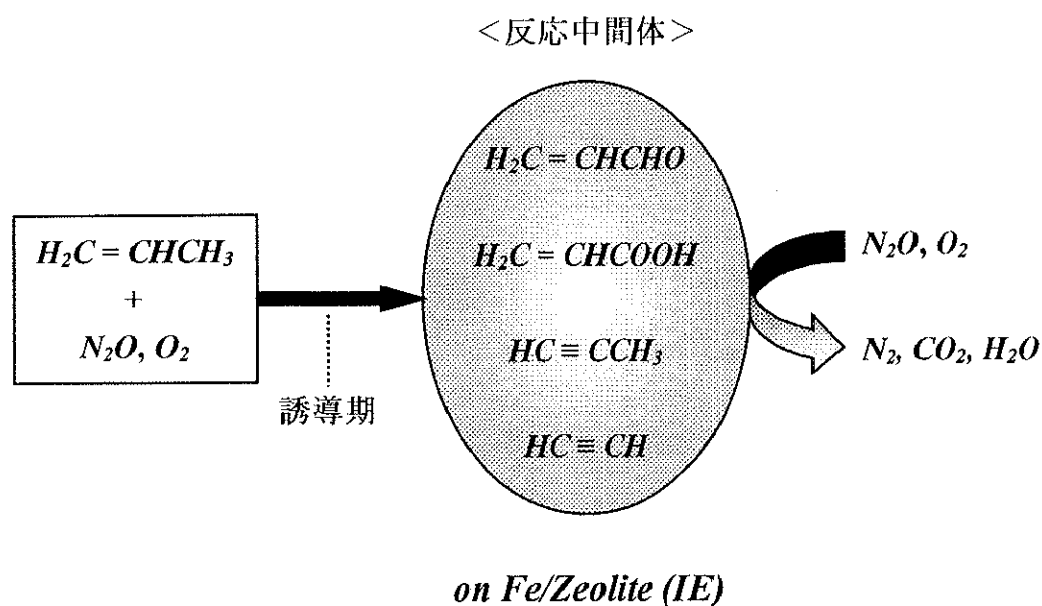
Table 3.2-3

分子	振動の種類と波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\nu_{C=O}$	$\nu_{as\ COO}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C \equiv C}$	$\nu_{\equiv C-H}$
$H_2C=CHCH_3$			1647		
$H_2C=CHCHO$	- 1730		1618		
	1690 - 1665				
$H_2C=CHCOOH$	- 1700		1638		
$H_2C=CHCOO^-$		1580 - 1525	1640		
$HC \equiv CCH_3$				2155	- 3300
$HC \equiv CH$				2007	3300

### References

- 1) A.A. Davydov, "Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides", John Wiley & Sons (1990).
- 2) L.H. Little, "Infrared spectroscopy of adsorbed species", Academic Press (1966).

ピーク強度にばらつきがあるものの、ほとんどの場合、 $2155\text{ cm}^{-1}$ に  $\text{C}\equiv\text{C}$  に帰属される吸収ピークが観測されることも考え合わせると、表面吸着種としてメチルアセチレン ( $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ ) も浮かんでくる。今後、考えられる吸着分子 (不飽和炭化水素とその部分酸化物) を導入し、表面吸着種 (反応中間体) の同定を行なう必要がある。特に、 $3133\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークに関しては、その帰属をはっきりさせたいところである。



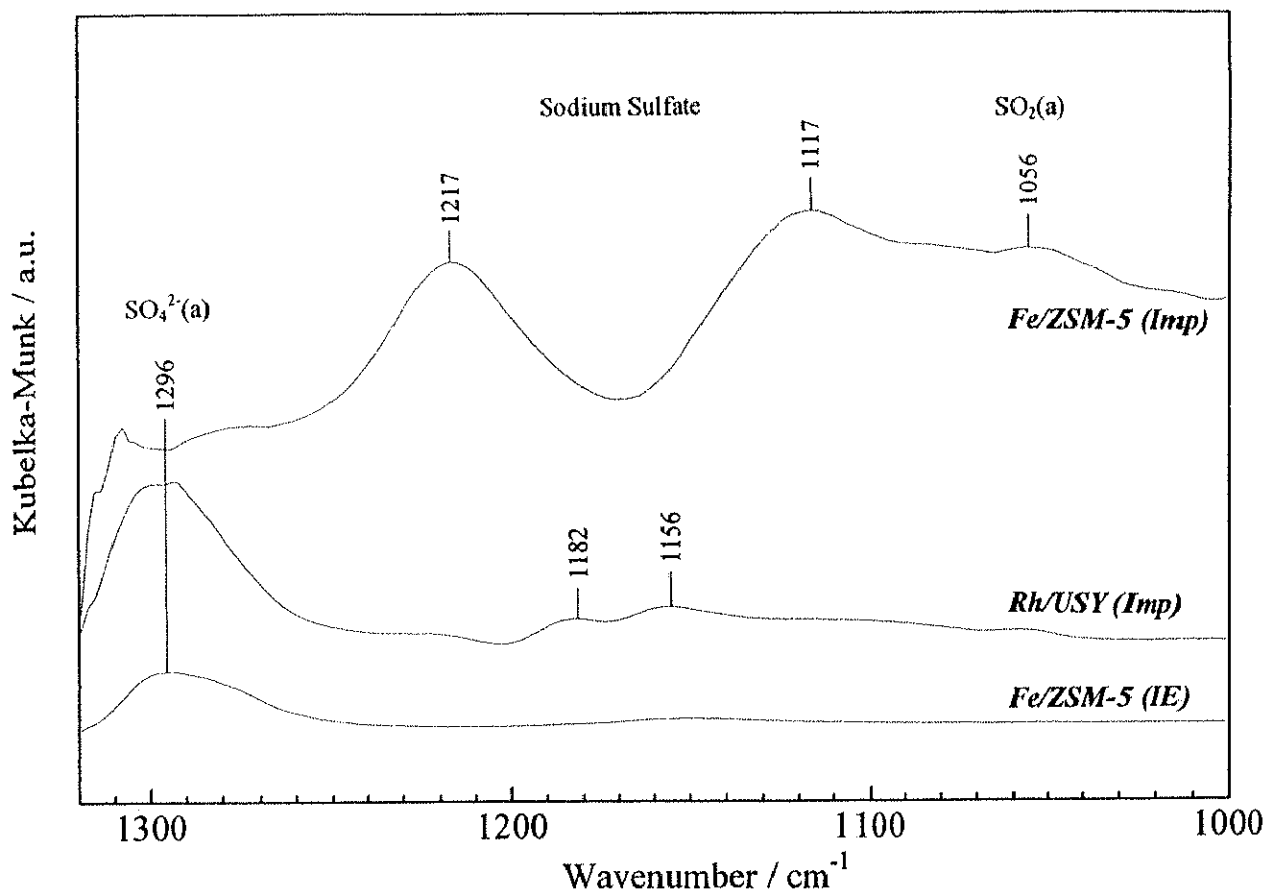


Fig.3.2-21 SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 流通下での DRIFT スペクトル

反応温度 : 300°C

経過時間 : 30 分間

ガス組成 : SO<sub>2</sub>(300 ppm), O<sub>2</sub>(10 %) He balance



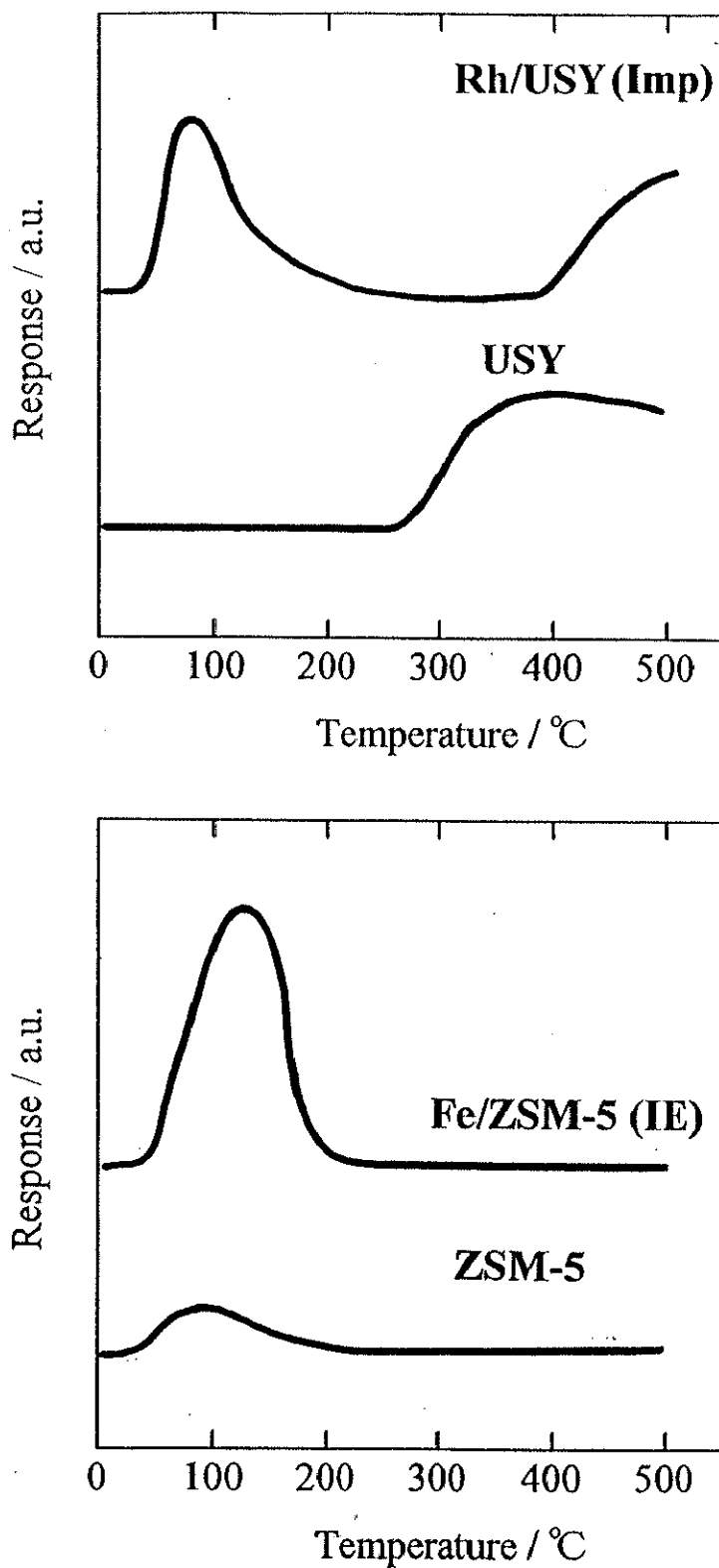


Fig.3.2-22 SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 処理後の SO<sub>2</sub> TPD スペクトル

処理温度：室温

処理時間：30 分間

ガス組成：SO<sub>2</sub>(300 ppm), O<sub>2</sub>(10 %) He balance

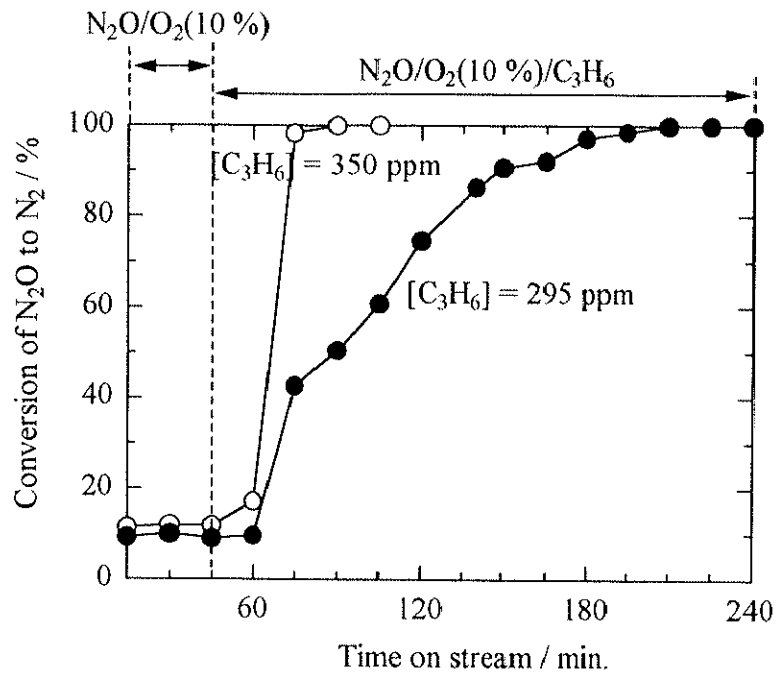


Fig.3.2-23  $N_2O$  分解活性の共存ガスによる過渡応答実験

—誘導期の  $C_3H_6$  濃度依存性—

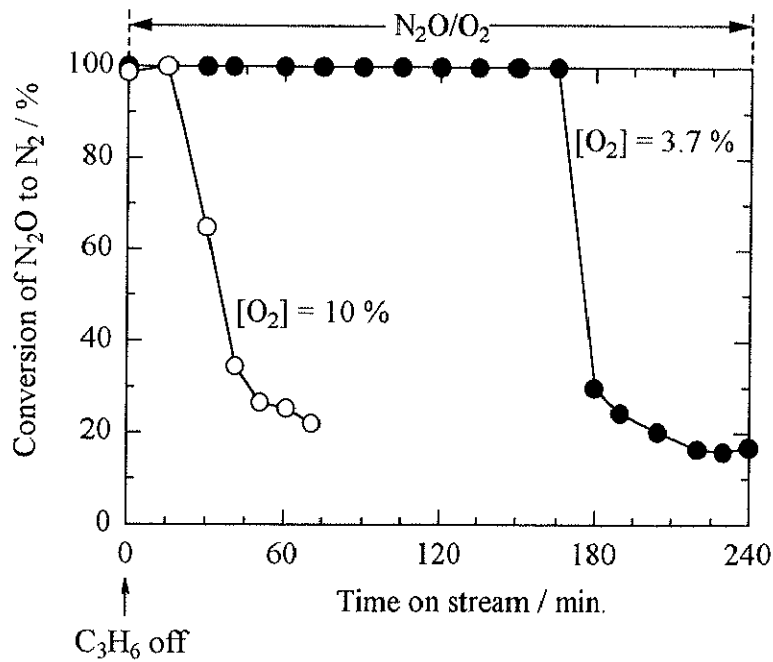


Fig.3.2-24  $N_2O$  分解活性の共存ガスによる過渡応答実験

—誘導期の  $O_2$  濃度依存性—

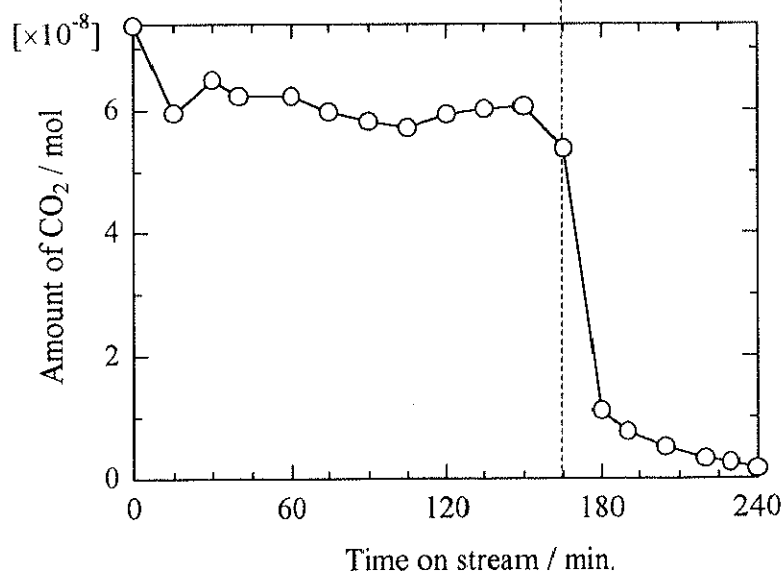
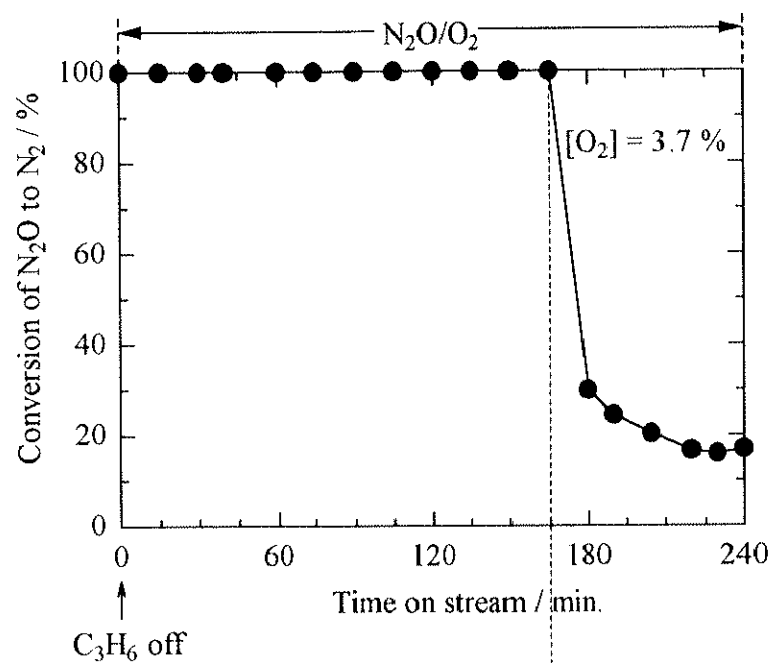


Fig.3.2-25  $N_2O$  分解活性 (共存ガスによる過渡応答) と  $CO_2$  生成量

(Fig.3.2-23, Fig.3.2-24, Fig.3.2-25)

触媒 : Fe/ZSM-5(IE)

反応温度 :  $450^\circ C$

$[N_2O] = 950$  ppm

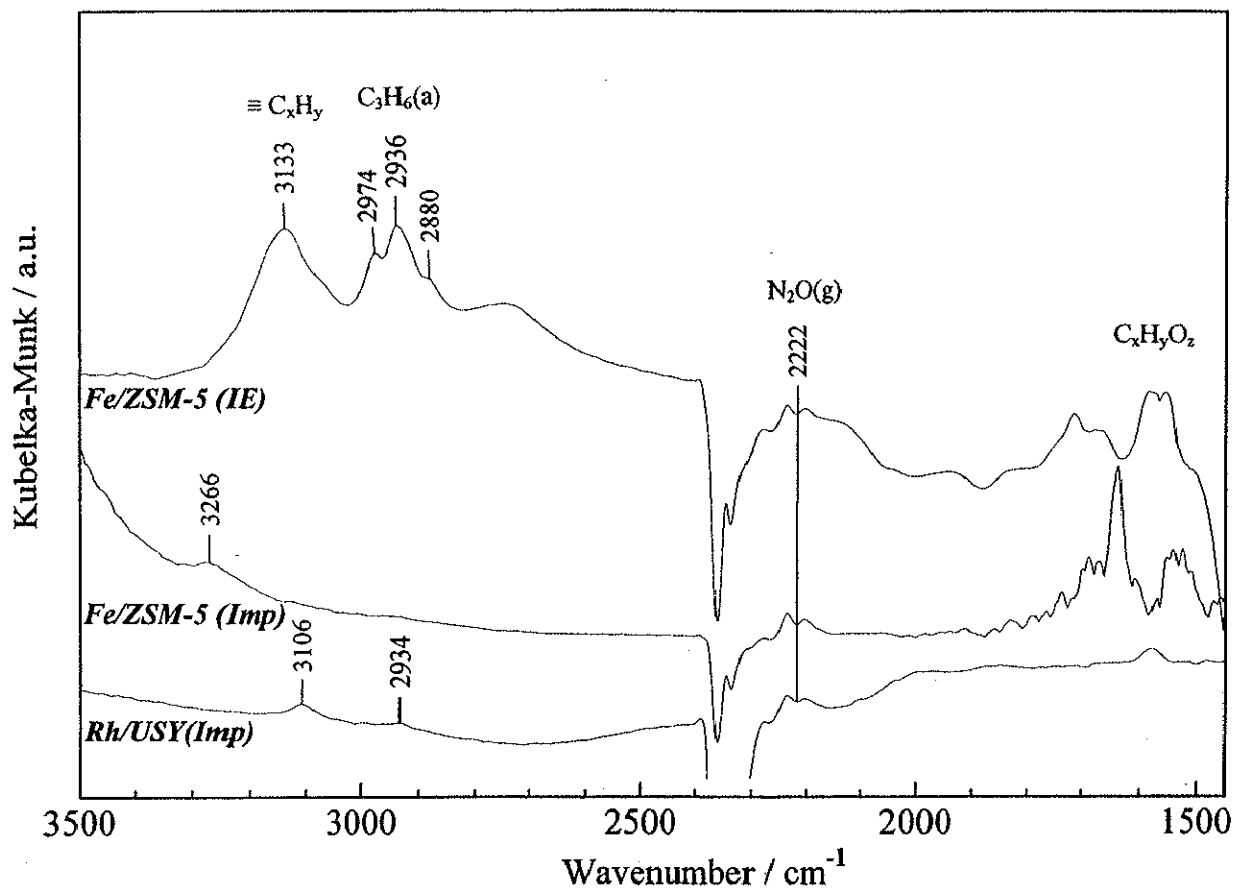


Fig.3.2-26 N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 流通下での DRIFT スペクトル

反応温度 : 300°C

経過時間 : 1 時間

ガス組成 : N<sub>2</sub>O(1000 ppm), O<sub>2</sub>(10 %), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(900 ppm) He balance

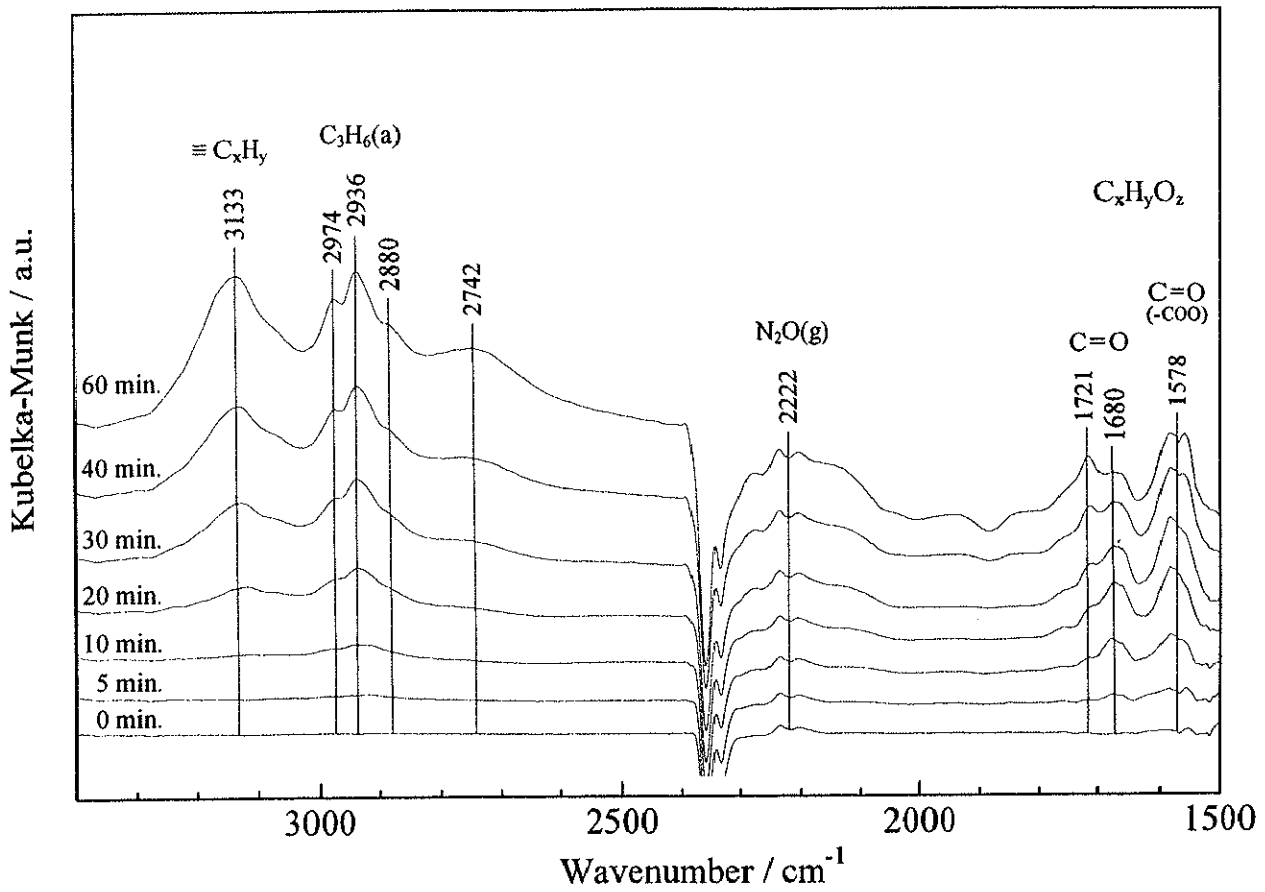


Fig.3.2-27 Fe/ZSM-5(IE)触媒における  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$  流通下での DRIFT スペクトル

—表面吸着種の経時変化—

反応温度：300°C

ガス組成： $\text{N}_2\text{O}$ (1000 ppm),  $\text{O}_2$ (10%),  $\text{C}_3\text{H}_6$ (900 ppm) He balance

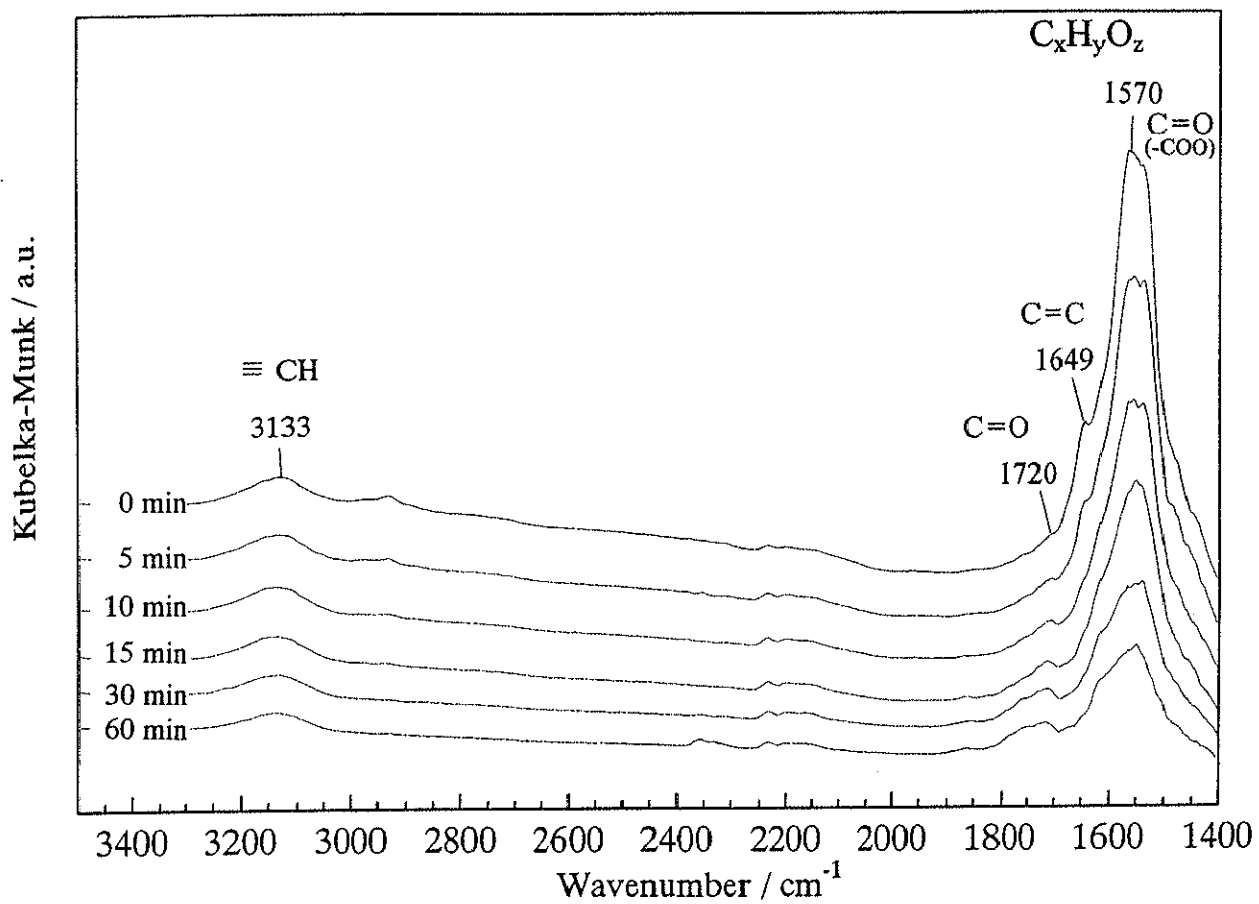


Fig.3.2-28  $N_2O/O_2/C_3H_6$  流通処理後の DRIFT スペクトルの経時変化

—表面吸着種と  $N_2O$  との反応性—

触媒 : Fe/ZSM-5(IE)

反応温度 : 350°C

反応ガス組成 :  $N_2O(1000\text{ ppm})$  He balance

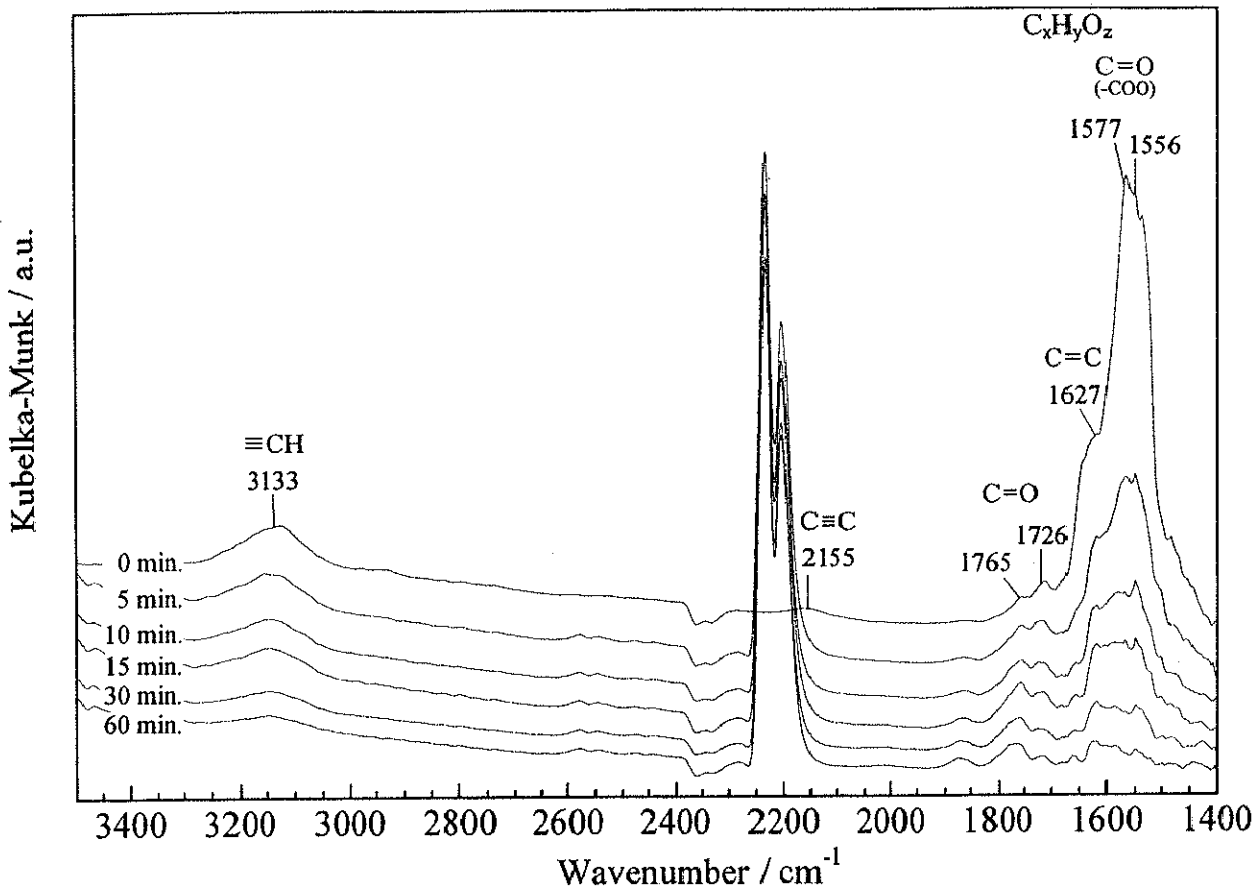


Fig.3.2-29  $N_2O/O_2/C_3H_6$  流通処理後の DRIFT スペクトルの経時変化

—表面吸着種と  $N_2O$  との反応性—

触媒 : Fe/ZSM-5(IE)

反応温度 : 350°C

反応ガス組成 :  $N_2O(1\%)$  He balance

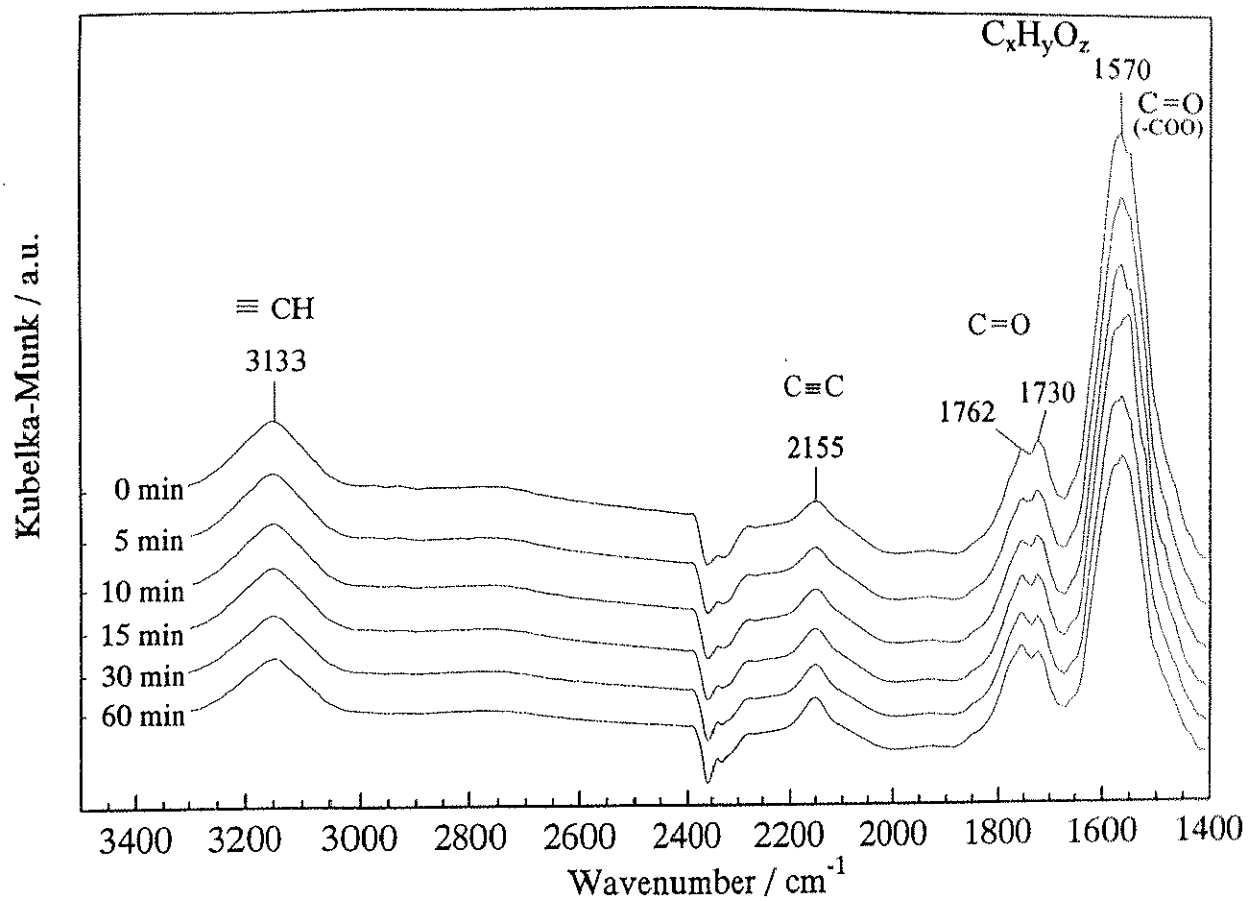


Fig.3.2-30  $N_2O/O_2/C_3H_6$  流通処理後の DRIFT スペクトルの経時変化

—表面吸着種と  $O_2$  との反応性—

触媒 : Fe/ZSM-5(IE)

反応温度 : 350°C

反応ガス組成 :  $O_2(10\%)$  He balance



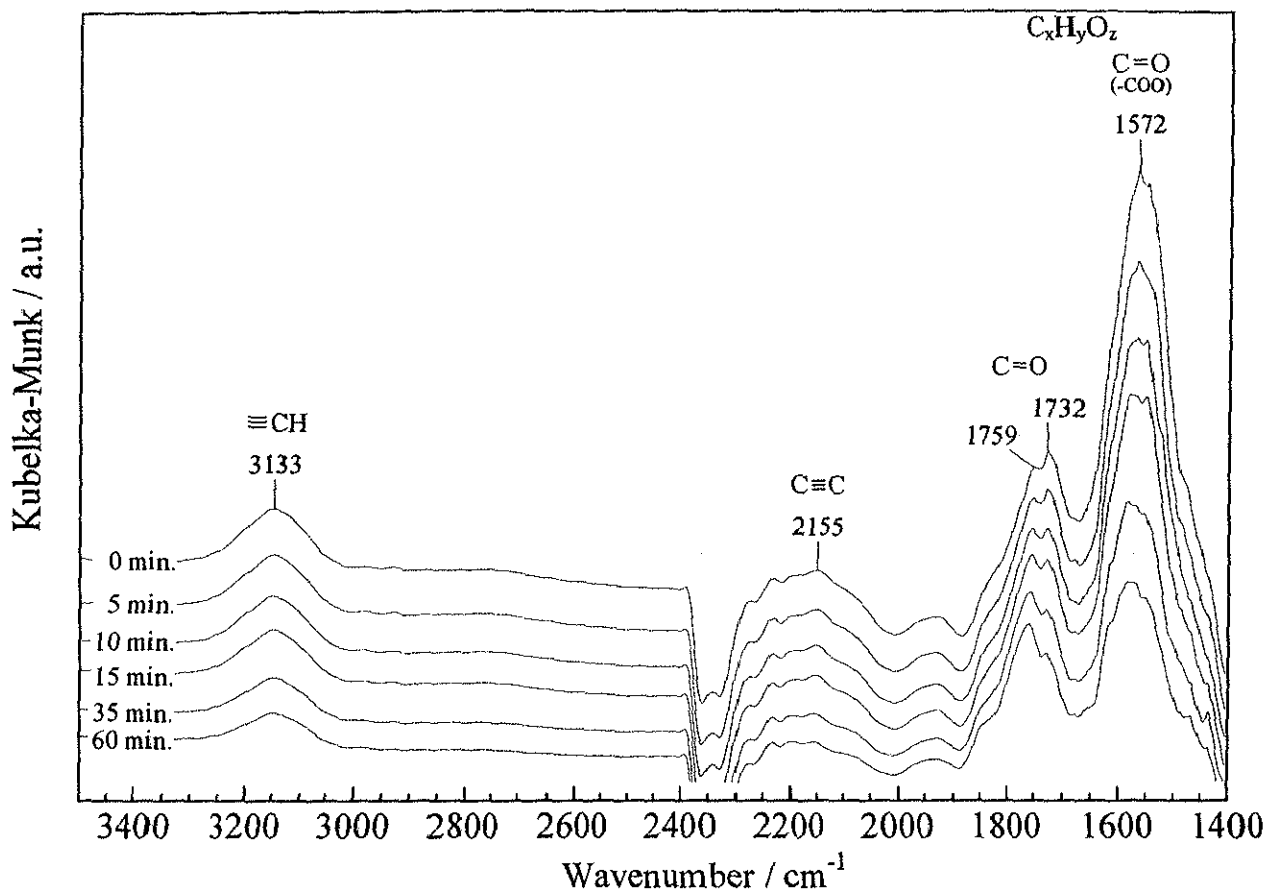


Fig.3.2-31 N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 流通処理後の DRIFT スペクトルの経時変化

—表面吸着種と N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> との反応性—

触媒 : Fe/ZSM-5(IE)

反応温度 : 350°C

反応ガス組成 : N<sub>2</sub>O(1000 ppm), O<sub>2</sub>(10 %) He balance

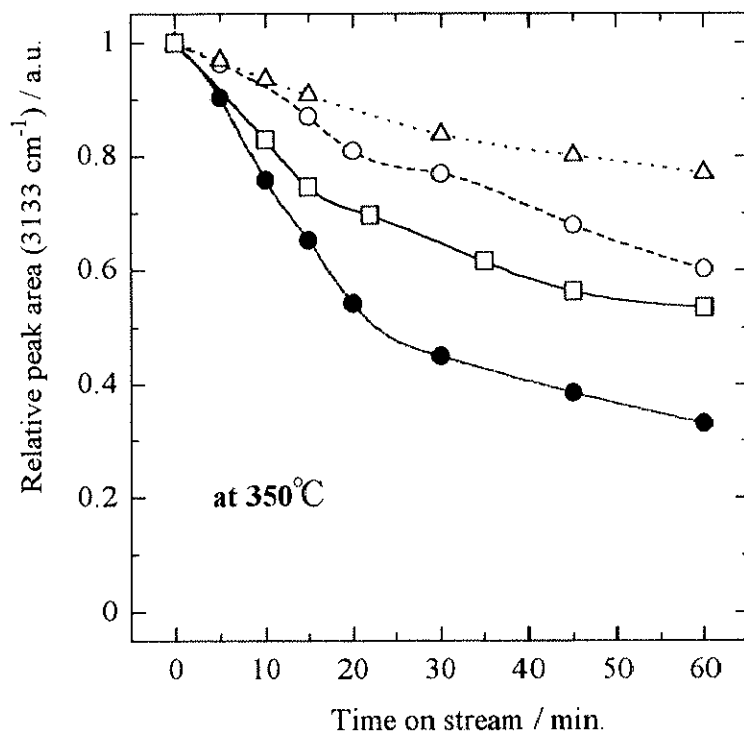


Fig.3.2-32 相対ピーク面積 ( $3133 \text{ cm}^{-1}$ ) の経時変化

—不飽和  $\text{C}_x\text{H}_y$  との反応性—

○ :  $\text{N}_2\text{O}(1000 \text{ ppm})/\text{He balance}$

● :  $\text{N}_2\text{O}(1 \text{ %})/\text{He balance}$

△ :  $\text{O}_2(10 \text{ %})/\text{He balance}$

□ :  $\text{N}_2\text{O}(1000 \text{ ppm})/\text{O}_2(10 \text{ %})/\text{He balance}$

触媒 : Fe/ZSM-5(1E)

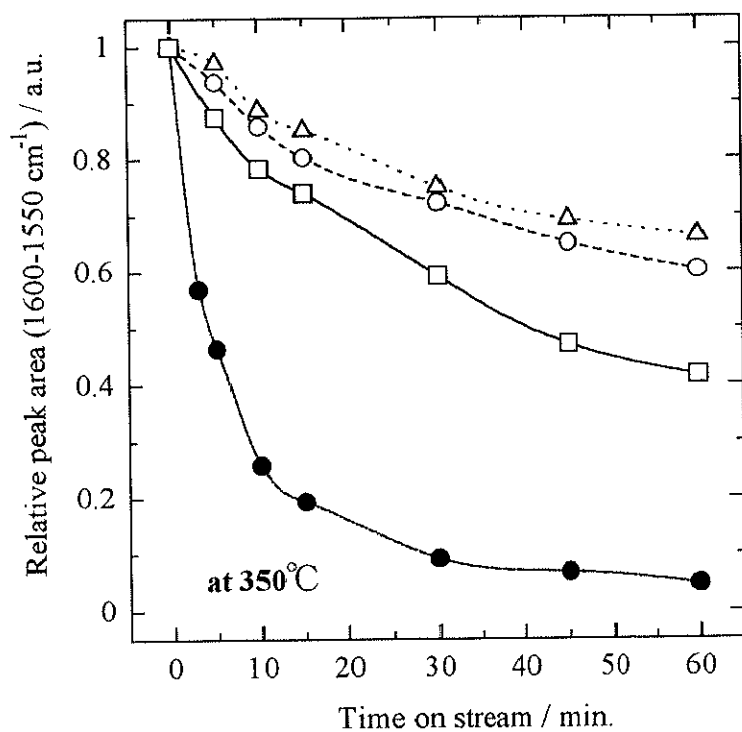


Fig.3.2-33 相対ピーク面積 (1600-1550  $\text{cm}^{-1}$ ) の経時変化

— 一部分氧化物  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  との反応性 —

- :  $\text{N}_2\text{O}$ (1000 ppm)/He balance
- :  $\text{N}_2\text{O}$ (1 %)/He balance
- △ :  $\text{O}_2$ (10 %)/He balance
- :  $\text{N}_2\text{O}$ (1000 ppm)/ $\text{O}_2$ (10 %)/He balance

触媒 : Fe/ZSM-5(IE)

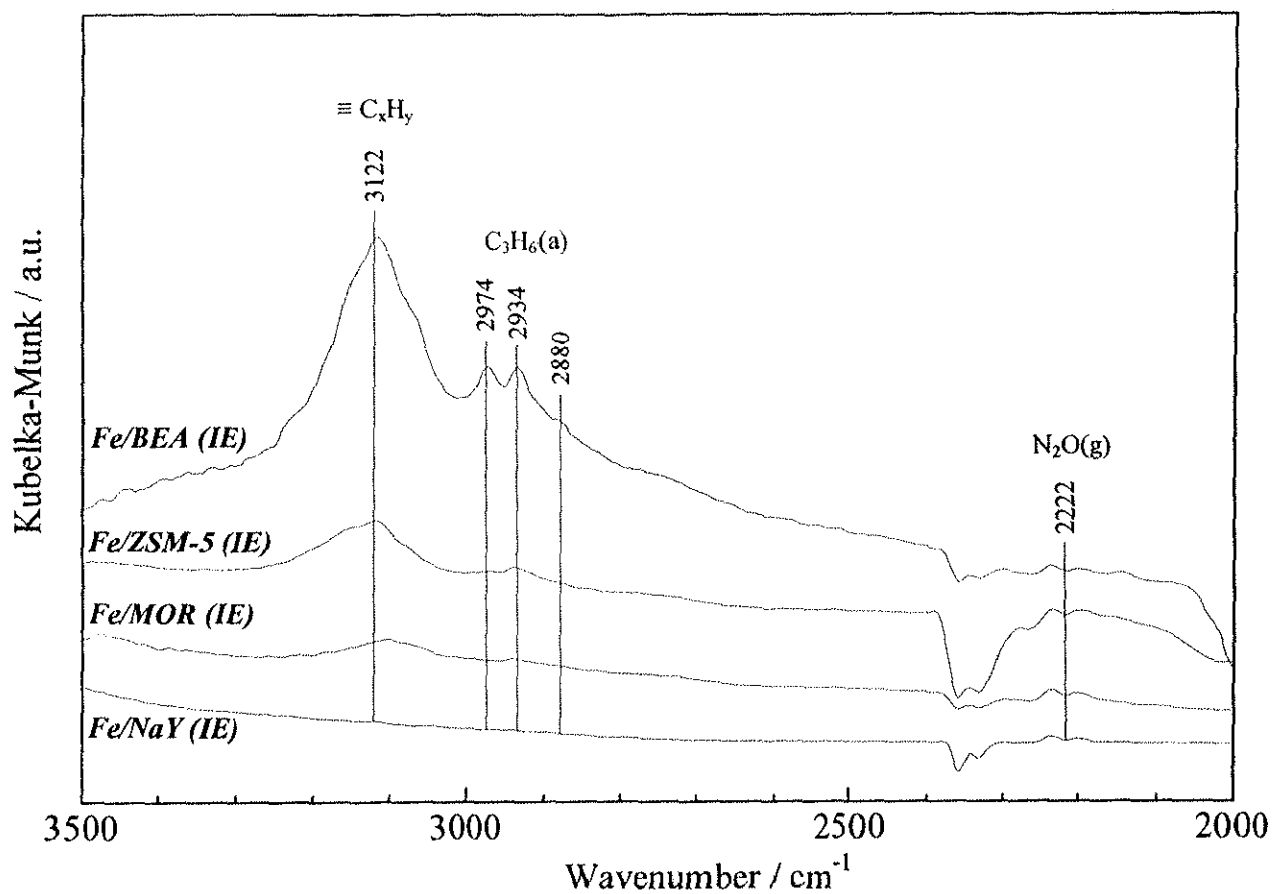


Fig.3.2-34 Fe/zeolite(IE)触媒における N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 流通下での DRIFT スペクトル  
 —不飽和 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> による吸収ピークの比較—

反応温度：350℃

経過時間：1 時間

ガス組成：N<sub>2</sub>O(1000 ppm), O<sub>2</sub>(10%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(900 ppm) He balance

### 3.3 N<sub>2</sub>O 分解メカニズム

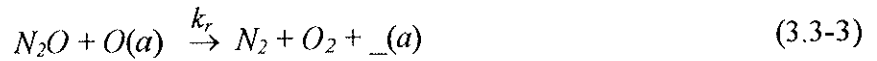
#### 3.3.1 背景

N<sub>2</sub>O 分解反応 (N<sub>2</sub>O → N<sub>2</sub> + 1/2 O<sub>2</sub>) について、現在までに議論されてきた反応機構を簡単にまとめると以下のようなになる。

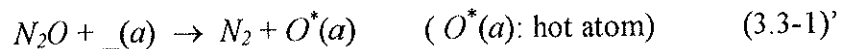
##### (A) 触媒酸化過程



##### (B) 触媒還元過程



ここで、O(a)および\_(a)は各々、吸着酸素原子および触媒表面上の空のサイトを示す。分解反応が定常的に進行するためには、(A) 触媒酸化過程と (B) 触媒還元過程の両方が起こる必要がある。比較的高温で反応が進行する酸化物触媒では、(3.3-4)式の吸着酸素原子の再結合による O<sub>2</sub> 生成 (Langmuir-Hinshelwood Mechanism) が起こると考えられている。しかし、一部の金属触媒 (担持金属触媒) では、(3.3-3)式による O<sub>2</sub> 生成 (Eley-Rideal Mechanism) の可能性が提唱されている。また、生成する O<sub>2</sub> は N<sub>2</sub>O 由来であるとする Hot Atom Combination Mechanism も考えられる。



も考えられる。

Winter<sup>1-3)</sup>は、種々の酸化物触媒について N<sub>2</sub>O 分解反応速度を調べ、以下の速度式を得た。

$$\text{Rate} = \frac{KP_{N_2O}}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (3.3-5)$$

N<sub>2</sub>O 分圧に 1 次、酸素分圧に -1/2 次である。この速度式は、吸着酸素原子の再結合 ((3.3-4) 式) を考えることによって説明される。酸素の解離吸着と脱離 ((3.3-2)式と(3.3-4)式) が平衡になっているとし、(3.3-1)式を N<sub>2</sub>O の吸着脱離平衡(3.3-6)式と表面分解過程(3.3-7)式に分けて、表面分解過程(3.3-7)式を律速過程と考える。



吸着  $N_2O$  分子のサイト数を  $m_1$ 、吸着酸素原子のサイト数を  $m_2$ 、空のサイト数を  $n$  とすると、全サイト数  $N$  は

$$N = m_1 + m_2 + n \quad (3.3-8)$$

で表される。酸素の解離吸着と脱離 ((3.3-2)式と(3.3-4)式) が平衡で、 $N_2O$  の吸着脱離 ((3.3-6)式) が平衡にあるから

$$k_1 P_{N_2O} \cdot n = k_1' m_1 \quad (3.3-9)$$

$$k_r' m_2^2 = k_o' P_{O_2} \cdot n^2 \quad (3.3-10)$$

となり、各々の式から

$$\frac{k_1}{k_1'} = K_1 = \frac{m_1}{n P_{N_2O}} \quad (3.3-11) \quad \frac{k_o'}{k_r'} = K_2 = \frac{n_2^2}{n^2 P_{O_2}} \quad (3.3-12)$$

が得られる。一方、(3.3-7)式が律速過程であるから、反応速度は

$$rate = -\frac{dP_{N_2O}}{dt} = k \cdot m_1 \quad (3.3-13)$$

と書ける。(3.3-11)式から  $m_1 = n K_1 P_{N_2O} \dots (3.3-11)'$ 、(3.3-12)式から  $m_2 = n (k_2 P_{O_2})^{1/2} \dots (3.3-12)'$

となり、これらを(3.3-8)式に代入すると

$$N = n \left\{ K_1 P_{N_2O} + (K_2 P_{O_2})^{1/2} + 1 \right\}$$

$$n = \frac{N}{1 + K_1 P_{N_2O} + (K_2 P_{O_2})^{1/2}} \quad (3.3-14)$$

となる。そして、(3.3-13)、(3.3-11)'、(3.3-14)式から

$$rate = \frac{k K_1 N P_{N_2O}}{1 + K_1 P_{N_2O} + (K_2 P_{O_2})^{1/2}} \quad (3.3-15)$$

が得られる。 $N_2O$  に比べて、 $O_2$  が強く吸着している場合

$$rate = \frac{k K_1 N P_{N_2O}}{(K_2 P_{O_2})^{1/2}} = K \frac{P_{N_2O}}{P_{O_2}^{1/2}} \quad \left( K = \frac{k K_1 N}{K_2^{1/2}} \right)$$

となる。酸素による反応速度の抑制効果があるのが特徴である。

なお、 $N_2O$  転化率が小さく、生成  $O_2$  が無視できる場合には(3.3-15)式より

$$rate = \frac{k K_1 N P_{N_2O}}{1 + K_1 P_{N_2O}} \quad (3.3-16)$$

と書ける。

一方、W.K. Hall<sup>4-6)</sup>らは、Fe/NaY 触媒上での  $N_2O$  分解反応速度は、 $N_2O$  分圧に 1 次のみで、酸素分圧に依存しないことを報告した。彼らは、 $N_2O$  分解反応が(3.3-1)式、(3.3-3)式の redox 過程で進行する可能性を示唆した。

彼らは、 $^{18}O$  処理をした FeY 上での  $N_2^{16}O$  分解反応において生成する酸素の同位体分布

の結果が、酸素生成過程として(3.3-3)式を適用した場合の理論値に近いこと、さらに、実際の  $N_2O$  の分解速度が酸素による抑制を受けなかったことから、触媒の還元は主に(3.3-3)式により進行していると結論付けた。

そして、定常反応条件下では、表面の空のサイトの濃度 $[_ (a)]$ は非常に小さいことから、 $[_ (a)]$ について定常状態近似を適用すると、次式が得られる。

$$\frac{d[_ (a)]}{dt} = 0 = k_r P_{N_2O} [O(a)] - k_o P_{N_2O} [_ (a)] - k_o' P_{O_2} [_ (a)]^2 \quad (3.3-17)$$

吸着酸素原子数と空のサイト数の和は常に一定である（保存される）ことから、次式が得られる。

$$[O(a)] + [_ (a)] = C \quad (3.3-18)$$

$C$  は定数であり、触媒の酸素貯蔵能力と捉えることができる。そして、空のサイトの濃度 $[_ (a)]$ が非常に小さいことから(3.3-17)式の最後の項を無視し、(3.3-18)式と合わせると

$$[O(a)] = \frac{C}{1 + k_r/k_o} \quad (3.3-19)$$

$$[_ (a)] = \frac{C(k_r/k_o)}{1 + k_r/k_o} \quad (3.3-20)$$

が得られる。

(3.3-1)式と(3.3-3)式から、 $N_2O$  の分解速度は次式で表される。

$$-\frac{d(N_2O)}{dt} = k_o P_{N_2O} [_ (a)] + k_r P_{N_2O} [O(a)] \quad (3.3-21)$$

(3.3-19), (3.3-20), (3.3-21)式より

$$-\frac{d(N_2O)}{dt} = \frac{2Ck_r P_{N_2O}}{1 + k_r/k_o} \quad (3.3-22)$$

が得られる。

さらに、定常的な反応下では、触媒は充分酸化されており、空のサイトの濃度は非常に小さいことから、次式が成り立つ。

$$[O(a)] \gg [_ (a)] \quad (3.3-23)$$

つまり、定常状態では

$$\frac{C}{1 + k_r/k_o} \gg \frac{C(k_r/k_o)}{1 + k_r/k_o} \quad (3.3-24)$$

が成り立ち、簡約すると

$$\frac{k_r}{k_o} \ll 1 \quad (3.3-25)$$

となる。ゆえに、最終的に  $N_2O$  の分解速度は次式で表すことができる。

$$-\frac{d(N_2O)}{dt} = 2Ck_r P_{N_2O} \quad (3.3-26)$$

以上のように、 $N_2O$  分解反応のメカニズムについては、代表的な2つの考えがある。前者の機構は酸化物触媒や複合酸化物触媒で、後者の機構は担持金属触媒で提唱されているが、実際には詳しいメカニズムの解明には到っていないのが現状である。各々の機構について見ると、酸化物触媒における(3.3-4)式の促進には低温での酸素の脱離を促進させる必要があり、担持金属触媒における(3.3-3)式の促進には吸着酸素原子  $O(a)$  の反応性を高めることおよび活性点の数を増大させる必要があると考えられるが、それ以上のことは解明されていない。

上記の背景を踏まえ、本研究では、Rh 触媒 (Rh/USY, Rh Black) を取り上げ、 $N_2O$  分解反応のメカニズム解明を試みた。

### 3.3.2 Rh 触媒における $N_2O$ パルス反応

Fig.3.3-1 に、Rh/USY 触媒上での  $N_2O$  パルス分解反応の実験結果を示す。これは、水素還元後の Rh 清浄表面に  $0.27 \mu\text{mol}$  の  $N_2O$  パルス (表面 Rh 原子数:  $1.85 \mu\text{mol}$  の 1/7 程度) を導入し、ガスクロマトグラフで生成物の量を測定する実験である。1回目のパルスでは  $N_2O$  は完全に (100%) 分解するが、窒素のみが生成し酸素は生成しなかった。これは、(3.3-1) 式による表面活性サイトへの酸素原子の吸着過程を見ていることになり、パルスを打ち込む度に酸素被覆率は増大する (Fig.3.3-2)。3回目、4回目のパルス、酸素被覆率にして 0.3~0.4 のあたりで分解活性は急激に低下するが、酸素被覆率 0.6 付近で分解活性が増大し始め、Rh 表面がほぼ完全に酸素原子で覆われた状態 (19 回目のパルスまでで触媒に蓄積した  $O(a)$  は  $1.84 \mu\text{mol}$ ) になってはじめて酸素分子の生成が始まり (20 回目のパルス)、最終的に定常状態に達する。つまり、定常活性の状態では、Rh 表面は常に酸素原子で覆われていることになる。これを裏付けるために、酸化状態の Rh/USY 触媒へ  $N_2O$  パルスを打ち込む実験を行った。500°Cでの酸素処理後、反応温度を 260°Cに固定し、 $N_2O$  パルスを打ち込んでいったところ、パルスの1回目から  $N_2$  と  $O_2$  がほぼ2対1で生成したことから、 $N_2O$  分解反応の定常活性は、Rh 表面上が酸素原子で覆われた状態で出現することが明らかとなった。

Rh/USY 触媒上に、室温あるいは 500°Cで酸素を十分に吸着させた後に、酸素の昇温脱離



測定を 600°Cまで行ったが、酸素の脱離は観測されなかった。このことから、定常状態反応においては、(3.3-4)式の吸着酸素原子の再結合ではなく、(3.3-3)式の Eley-Rideal 機構による酸素生成が示唆された。

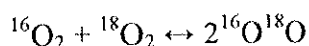
しかしながら、以上の議論だけでは、反応メカニズムの解明には不十分である。そこで、次に、同位体交換の起こりにくい低温でも活性を示す触媒上に  $^{18}\text{O}$  を label し、パルス法で  $\text{N}_2\text{O}$  分解を行い、GC-MS で生成  $\text{O}_2$  ( $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$ ) の同位体組成を観察することで酸素の脱離機構（反応メカニズム）の解明を試みた。

以下に、使用触媒と反応温度を示す。

(A) 2 wt%Rh/USY(600)・USY(600)に  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  を含浸後、600°Cで3時間焼成した触媒。  
反応温度：230°C ( $\text{N}_2\text{O}$  転化率：15.1%)

(B) Rh Black・ $\text{Rh}(\text{OH})_3$  を 300°Cで3時間酸素処理することにより調製した触媒。  
反応温度：220°C ( $\text{N}_2\text{O}$  転化率：30%)

各反応条件下での同位体交換反応



の割合を予め確認しておき、その割合を考慮して計算した生成酸素中の  $^{18}\text{O}$  比率から、酸素の脱離機構を検討した。

結果は、両触媒ともに LH 機構を支持するものであった。しかし、TPD 研究では、Rh 上の吸着酸素原子の脱離 ( $\text{Rh-O(a)} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow$ ) は高温を要すると報告されている<sup>38)</sup>。また、前述したように、Rh/USY 触媒上における TPD 測定 (600°Cまで) でも酸素の脱離は観測されなかった。したがって、Rh/USY 触媒および Rh ブラック触媒における  $\text{N}_2\text{O}$  分解反応では、その反応熱が酸素の脱離を促進していると考えられる。

上述した同位体実験については、青柳氏の修士論文 (平成 10 年度) において数値データを含め詳細に報告されているので、そちらを参照して頂きたい。

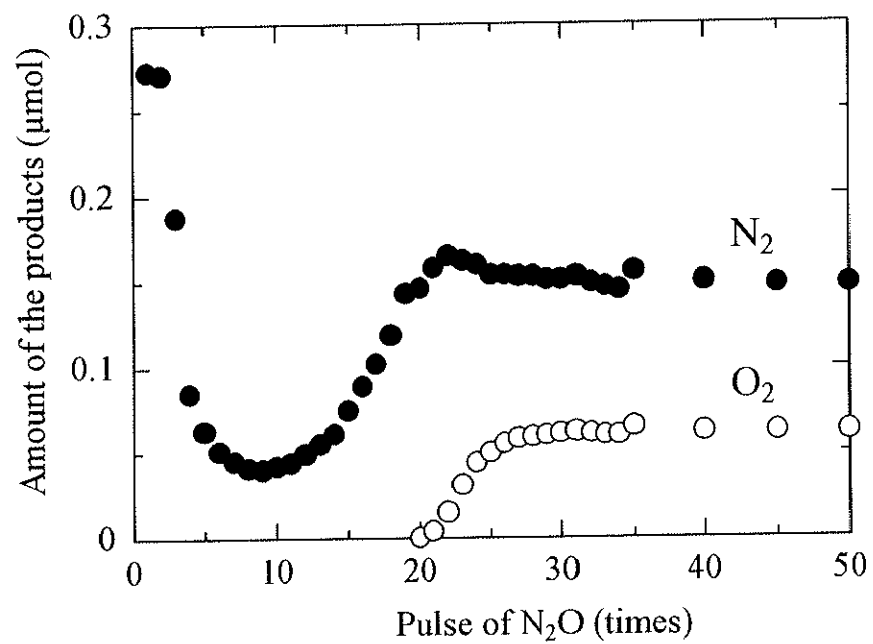


Fig.3.3-1 Rh/USY 触媒上での N<sub>2</sub>O パルス分解反応 (パルス回数依存性)

反応温度 : 260°C

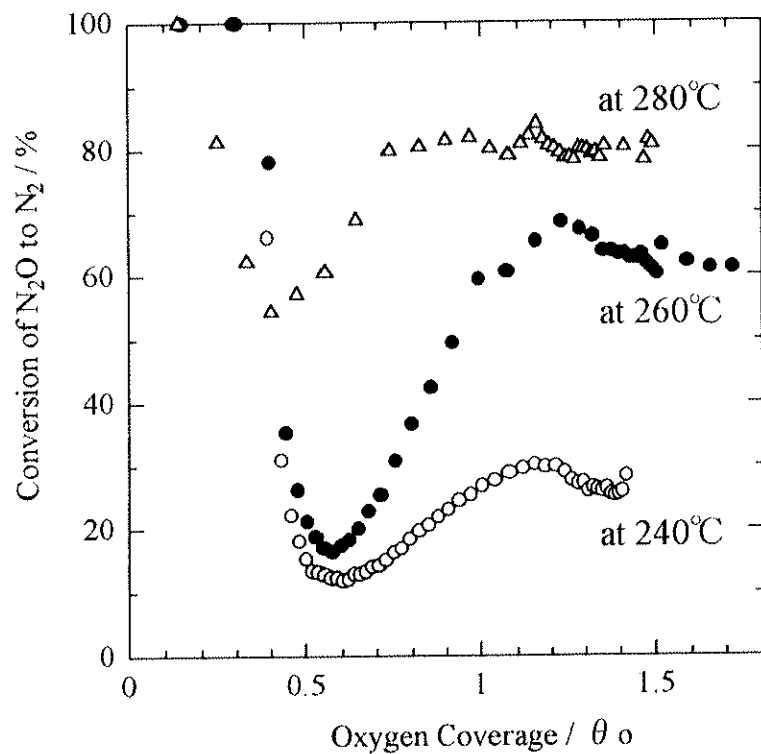


Fig.3.3-2 Rh/USY 触媒上での  $N_2O$  パルス分解反応 (酸素被覆率依存性)